

Zur Umsetzung von Zink
mit epi-Halogenhydrinen und mit
3-Halogen-propylen-diacetaten-(1.2)

Ferdinand List

1960

ZUR UMSETZUNG VON ZINK MIT EPI-HALOGENHYDRINEN
UND MIT 3-HALOGEN-PROPYLEN-DIACETATEN-(1, 2)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von

Ferdinand List

aus
Ürdingen a. Rh.

März 1960

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter: Professor Dr. E. Dane
Professor Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 13. April 1949



UNI-Druck, München 13, Amalienstraße 85

Meiner lieben Mutter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Staates zu München auf Veranlassung und unter Leitung von Frau Professor Dr. Elisabeth Dane in der Zeit von März 1946 bis Oktober 1948 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meiner hochverehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Elisabeth D a n e,

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die stets gewährte Unterstützung und fördernde Hilfe, welche sie mir bei der Ausführung der Arbeit angedeihen ließ.

Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland habe ich für die jederzeit bewiesene Anteilnahme zu danken, die er mir und meinem Studium entgegengebracht hat.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
A. Systematischer Teil	
a) Allgemein	1
b) Speziell	12
B. Beschreibung der Versuche	30
1) Darstellung verschiedener Ausgangsmaterialien	30
2) Einwirkung von Äthylzinkjodid auf Epichlorhydrin	32
3) Vergleich der Reaktivität verschiedener Zinksorten	32
4) Versuche zur Darstellung der Zinkverbindung des Epijodhydrins	33
a) bei 90 - 100°	33
b) bei möglichst niedriger Temperatur	34
5) Titrimetrische Bestimmung einer Organozinkverbindung	36
6) Darstellung der Zinkverbindung des Epijodhydrins unter Stickstoffatmosphäre	38
7) Darstellung der Zinkverbindung des Epibromhydrins	39
8) Darstellung der Zinkverbindung des γ -Brompropylenglykoldiacetats	39
9) Umsetzungen von Zink und Epibromhydrin in Gegenwart von Oxoverbindungen	40
a) Einwirkung von Zink auf Epibromhydrin bei Anwesenheit von Acetophenon	40
b) Einwirkung von Zink auf Epibromhydrin bei Anwesenheit von Cyclohexanon	40

A. SYSTEMATISCHER TEIL

a) Allgemein

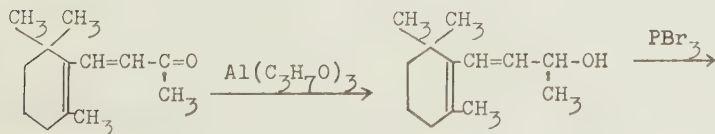
Als im Jahre 1943 Versuche zur Synthese des Vitamin A aufgenommen wurden, bot sich die Möglichkeit an, das Molekül auf zwei unterschiedlichen Wegen aufzubauen, wenn man das β -Jonon zunächst als gegeben voraussetzt.

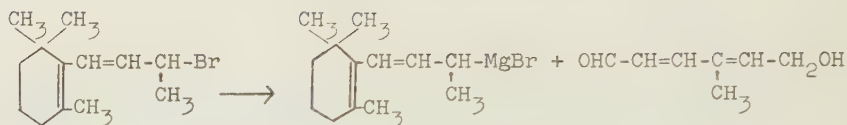
Erstens kann man die Seitenkette des Moleküls für sich synthetisieren, um sie anschließend mit dem β -Jonon bzw. einem kohlenstoff-reicheren Homologen zu verknüpfen.

Zweitens kann man vom β -Jonon ausgehend in mehreren Reaktionsstufen den Aufbau der Seitenkette vornehmen.

Entsprechend dem ersten Syntheseplan befaßte sich eine Arbeitsgruppe (1) mit dem Aufbau der Seitenkette, wobei Butanol und seine Derivate mit Acetylen kondensiert wurden.

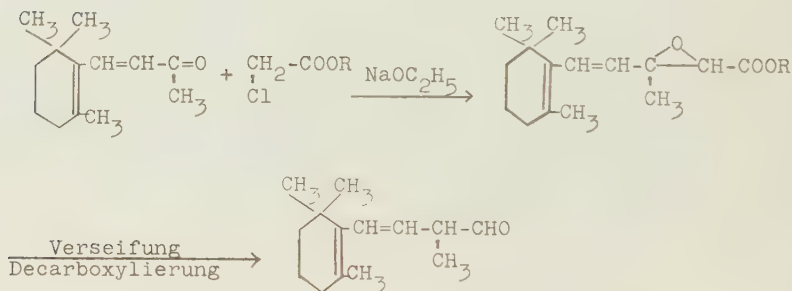
Da einerseits das verhältnismäßig lange Seitenkettenstück nur träge mit Magnesium reagieren wird und andererseits ein α, β -ungesättigtes Keton, wie das β -Jonon zur 1.4-Addition neigt, gedachte man dieser Schwierigkeit zunächst dadurch zu begegnen, daß man das β -Jonon über das β -Jonol in das Bromid überführte, daraus die Grignard-Verbindung herstellte und diese mit dem ungesättigten Aldehyd als Seitenkette zur Reaktion brachte. Man durfte jetzt auf 1.2-Addition rechnen, da ungesättigte Aldehyde im allgemeinen das Grignard-Reagenz in dieser Stellung addieren, während bei ungesättigten Ketonen erst mit wachsender Reaktivität der Carbonylgruppe wie der Grignard-Verbindung die 1.4-Addition zugunsten der ersteren zurücktritt (2).



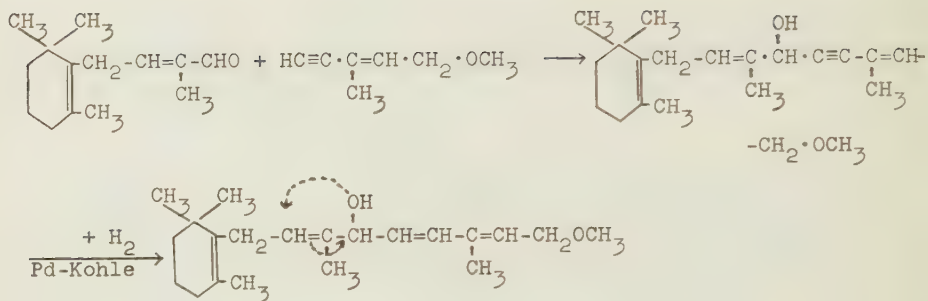


Löhm ann (3) stellte nun fest, daß das Bromid des β -Jonols sehr unbeständig ist und ohne äußere Einwirkung Bromwasserstoff abspaltet, somit für Grignard-Reaktionen ungeeignet ist.

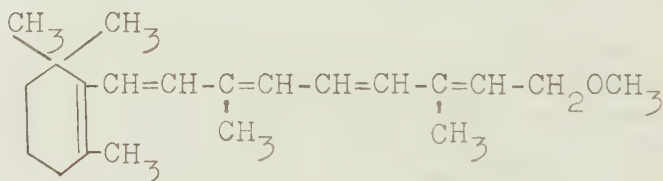
Löhm ann und Stöcklein (1) versuchten nun in einer größeren Versuchsreihe die Schwierigkeiten der Umsetzung einer magnesium-organischen Verbindung mit einem ungesättigten Keton dadurch zu begegnen, daß sie β -Jonon in den Jonidyl-formaldehyd nach der Glycidsäure-Methode überführten:



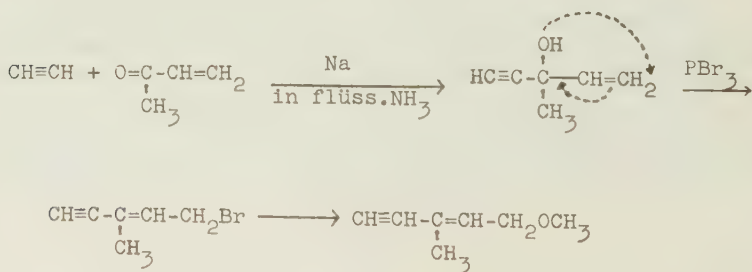
Der Jonidyl-formaldehyd wäre dann mit den oben erwähnten Kondensationsprodukten bzw. Butanolon und Acetylen (1) zu kondensieren:



Allylumlagerung und Wasserabspaltung erfolgen in einer einzigen Reaktionsstufe bei Kochen mit einer geringen Menge Jod in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol:



Das endständig methoxylierte, zweifach ungesättigte Seitenkettenstück wurde aus Acetylen und Methylvinylketon aufgebaut:



Das Acetylenanlagerungsprodukt wird mittels Phosphortribromid halogeniert. Dabei bildet sich unter Allylumlagerung das primäre Bromid, das mit Natriummethylat veräthert wird.

Oroshnik (6) kondensierte β -Jonon mit Acetylen und setzte das Reaktionsprodukt mit 1-Chlor-4-methoxy-2-methylbuten-2 um, womit ihm die Synthese des Vitamin A-methyläthers gelungen war.

Arens und van Dorp (7) benutzten ebenfalls die Acetylenkondensation, um den Vitamin A-aldehyd darzustellen. Das β -Jonylidenpentanon, das die Autoren gemeinsam mit Inhoffen dargestellt hatten, setzten sie mit der Brommagnesiumverbindung des Acetylenäthyläthers um. Partielle Hydrierung, Ätherspaltung und Umlagerung führten zum Vitamin A-aldehyd.

Erwähnt sei auch die Synthese biologisch aktiver Vitamin A-Substanz von Milas (8), bei der - ähnlich wie in der Synthese von Oroshnik - β -Jonon mit Acetylen kondensiert wird. Das Reaktionsprodukt wurde über eine Grignardverbindung mit Butanolonester umgesetzt.

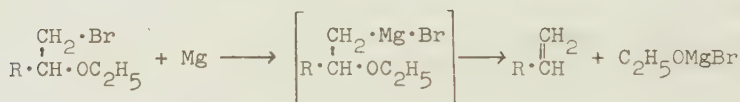
Mit diesen Synthesen waren die durchgeführten Versuche und die weiteren geplanten Arbeiten überholt. Damit wurde der zu Beginn der Versuche auf dem Vitamin A-Gebiet aufgenommene zweite Syntheseplan, der schrittweise Aufbau des Moleküls vom β -Jonon ausgehend, zum Thema unserer Arbeitsgemeinschaft. Karrer (9) hatte schon bei der Synthese des Perhydro-Vitamin A mit Erfolg die Reformatzky-Kondensation angewendet, um die Seitenkette des β -Jonons um zwei Kohlenstoffatome zu verlängern. Mit gutem Ergebnis hatten Dane und Tsen (10) nach der Methode von Ziegler β -Bromcrotonsäureester unter Reformatzky-Bedingungen mit Methoxytetralon kondensiert. Es war anzunehmen, daß sich diese Methode ohne Schwierigkeit auf das β -Jonon übertragen ließe, zumal nach dem Befund der β -Jonylidenessigester-Synthese eine 1.4-Addition nicht zu befürchten war, da allgemein die Organozinkverbindungen unter 1.2-Addition reagieren.

Damit lag der Syntheseplan fest. Darstellung des β -Jonylidencrotonsäureesters, Überführung des Esters in die Säure und schließlich in das Säurechlorid. Nach Blaise sollte das letztere mit Methylzinkbromid zum Keton umgesetzt werden. Die eigentliche Schwierigkeit dieses Planes war die Verlängerung dieses Ketons um zwei C-Atome. Es galt nun eine neuartige und, wenn möglich, allgemein anwendbare synthetische Methode zu finden, um eine Polyenkette um zwei C-Atome unter Ausbildung einer Doppelbindung zu verlängern, wobei das endständige Kohlenstoffatom eine funktionelle Gruppe, z. B. eine Aldehyd- oder Alkohol-Gruppe tragen sollte.

Als die Arbeiten wieder aufgenommen werden konnten, wurde die Umsetzung von Halogenhydrinderivaten des Äthans, die in α -Stellung eine leicht in die OH-Gruppe überführbare Funktion tragen, mit Magnesium und Zink untersucht. Die eventuell erhaltenen Reaktionsprodukte sollten mit β -Jonon und - nachdem die Möglichkeit gegeben war das β -Jonylidenpentanon herzustellen - mit dem letzteren verknüpft werden.

Über die Umsetzung von Halogenderivaten des Äthans, die in α -Stellung eine zweite, durch einfache Operationen in eine Hydroxyl-Gruppe überzuführende Funktion tragen, mit Magnesium oder Zink, sind die Aussagen der Literatur z. T. recht widerspruchsvoll.

Swallen und Boord (11) fanden, daß Halogenäther bei Einwirkung von Magnesium Olefine bilden gemäß:



Im Gegensatz dazu stellten Slocum und Bogert (12) fest, daß die Ester von Halogenhydrinen in Gegenwart von Carbonylverbindungen der Grignardierung und gleichzeitigen Kondensation zugänglich sind.

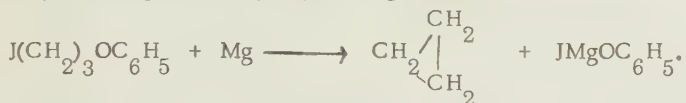
Erwähnt sei, daß zum Unterschied von Halogenhydrinen halogenierte Äther mit größerer Entfernung der funktionellen Gruppen, wie $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{J}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{J}$, glatt in die entsprechenden Grignard-Verbindungen überführt werden können und daß diese zu weiteren Umsetzungen befähigt sind. So gelang es Hamonet (13), mit aliphatischen halogenierten Äthern folgende Grignard-Verbindungen herzustellen:



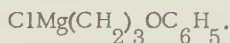
und weitere Umsetzungen mit ihnen durchzuführen. R. Paul (14) bestätigt die Bildung der Grignard-Verbindung des 1-Jod-3-methoxypropans, die bei Umsetzung mit Methoxy-aceto-nitril das zu erwartende 1,5-Dimethoxy-pentan-2 bildet.

Erwähnenswert ist die Beobachtung dieses Autors (14), daß sich die entsprechenden halogenierten araliphatischen Äther je nach der Natur des Halogens verschied-

denartig gegen Magnesium verhalten. Das 1-Jod-3-phenoxypropan ergibt bei der Einwirkung von Magnesium Cyclopropan gemäß:



Das entsprechende 1-Chlor-3-phenoxy-propan reagiert unter Bildung der Grignard-Verbindung



In diese Untersuchungen wurde weiterhin das Äthylenbromid einbezogen, dessen Verhalten unter Grignard-Bedingungen in der Literatur auch nicht eindeutig beurteilt wird. Grignard (15), Meisenheimer (16) und Sun Tseng (17) beschreiben die Bildung von Äthylen. Ahrens und Stapler (18) geben die Bildung einer Mono-Grignard-Verbindung und die anschließende Umsetzung mit Benzaldehyd an. Kharasch und Reynmuth (19) halten die von Ahrens und Stapler beschriebenen kristallinen Produkte aus Mg, Äthylenbromid und Aldehyden für Werner Komplexe der annähernden, durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{R} \cdot \text{CHO} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Ein positives Ergebnis beschreiben Bogert und Slocum (20). Diese Autoren erhalten bei der Einwirkung von Äthylenbromid und Magnesium in Gegenwart von Butyraldehyd das 4, 7-Dekandiol.

Aus dem Literaturstudium mußte somit gefolgert werden, daß mit erheblichen Komplikationen zu rechnen war.

In unserer Arbeitsgemeinschaft hatte zunächst Barthel (21) die Bildung der Grignard-Verbindung der Halogenhydrine unter folgenden Bedingungen untersucht:

1. Einwirkung von Magnesium und Zink auf Halogenhydrine, deren Ester- und Ätherderivate.
2. Einwirkung von Magnesium und Zink auf Halogenhydrine, deren Ester- und Ätherderivate bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen.

Bei den Hydrinen trat bei 40° C, bei den Äthern bei 80 - 90° C Olefinbildung ein.

Eitel (22), der diese Versuchsreihe nochmals durcharbeitete, bestätigte das Barthel'sche Ergebnis, daß die metallorganische Verbindung, trotz vielfacher Änderung der Bedingungen, Aktivierung des Metalls, Steigerung der Temperatur, wechselnde Konzentration und Reaktionszeit nicht gebildet wurde. Auch bei Umsetzung in Gegenwart von Ketonen und Aldehyden konnten keine positiven Ergeb-

nisse erzielt werden. Die Reaktion ging entweder nicht an, oder es war eine schwache Olefinbildung entsprechend dem Metallumsatz zu beobachten.

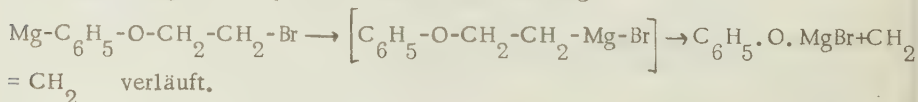
Eitel untersuchte weiterhin die Umsetzung von Halogenacetalen mit Zink und Magnesium. Er ging dabei zurück auf eine Feststellung von L. L ö h m a n n (3), die gefunden hatte, daß Jodacetal mit Magnesium reagiert, wenn dieses mit Jod aktiviert wird. L ö h m a n n beobachtete dabei das charakteristische Bild einer positiven Grignard-Reaktion. Auch die sekundäre Umsetzung entsprach dem Erscheinungsbild einer positiven Reaktion. Es gelang L ö h m a n n, die die Versuche wegen der äußeren Zeitverhältnisse abbrechen mußte, jedoch nicht mehr, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren. Eitel ließ unter den verschiedensten Bedingungen Magnesium oder Zink auf Halogenacetate der allgemeinen Formel $\text{Hal-CH}_2\text{-CH(OR)}_2$ einwirken. Versuche, die Reaktionslösungen mit Carbonylverbindungen umzusetzen, hatten keinen Erfolg. Auch gelang es Eitel nicht, Halogenacetate unter Reformatzky-Bedingungen mit Carbonylverbindungen in Reaktion zu bringen.

Dagegen geben Krauze und Slobodin (23) an, bei Einwirkung von Bromacetal auf Magnesium in Anwesenheit von β -Jonon in sehr guten Ausbeuten β -Jonylidenacetaldehyd erhalten zu haben.

Trotz der angeführten negativen Befunde glauben wir aber nicht zu der Deutung berechtigt zu sein, daß die besprochenen Verbindungen unter keinen Umständen metallorganische Reaktionen eingehen. Die Annahme, daß die eventuell sich bildenden metallorganischen Verbindungen einer durch kryptojonische Zustände verursachten Veränderung unterworfen sind, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit auf jeden Fall größer ist als die jeder anderen möglichen Reaktion, ist nicht beweiskräftig.

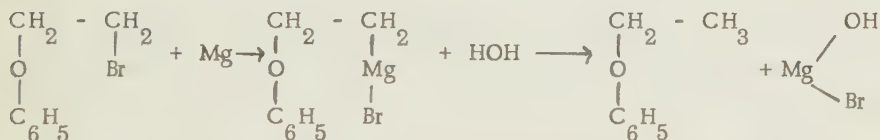
Die aufgezeigten positiven Befunde widerlegen die unbeschränkte Gültigkeit einer solchen Folgerung. Augenfällig wird die Problematik dieses Sachverhaltes in dem folgenden klassischen Beispiel eines β -Halogenhydrinderivates demonstriert:

Grignard (24) hat bei der Einwirkung von Magnesium auf β -Halogenhydrinderivate Alkenbildung beobachtet. Er stellte z. B. fest, daß die Einwirkung von Magnesium auf Bromphenetol nicht zur Magnesiumverbindung führt, sondern unter Entwicklung von Äthylen im Sinne der Gleichung:



Zu dem analogen Ergebnis, Eliminierung unter Olefinbildung, kommen Wohl und Berthold (25) bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Bromphenetol.

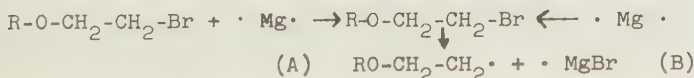
Robinson und Smith (26) dagegen stellen fest, daß dieser β -Halogenäther durchaus in der Lage ist, eine Organometallverbindung zu bilden, und daß die letztere in einer 2. Stufe einer normalen Sekundärreaktion zugeführt werden kann. Diese Autoren erhalten bei der Einwirkung von β -Bromphenetol und Magnesium nicht nur die von Grignard beobachteten Spaltprodukte, sondern daneben auch die Magnesiumverbindung, die bei der Reaktion mit Wasser Phenetol liefert:



Die in unserem Laboratorium in jedem Falle beobachtete Olefinspaltung kann auf verschiedene Weise interpretiert werden. Am Beispiel eines β -Halogenäthers sei dies dargetan.

I. Homolytischer Prozeß:

Stufe a):

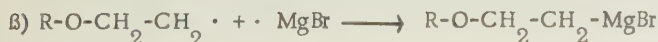


In dieser Stufe erfolgt ein Elektronenübergang vom Metall auf das Halogen. Es resultieren zwei verschiedene Radikale, welche sich zu stabilisieren versuchen.

Stufe b): Stabilisierung der Radikale.



Diese Reaktion erklärt die Bildung von Wurtz-Produkten.



Diese Reaktion führt zur hergebrachten Formulierung der Grignard-Verbindung.

Nun glauben Gilman und Fothergill (27) einen schlüssigen Nachweis erbracht zu haben, daß Grignard-Verbindungen eine, wenn auch nur geringe, Dissoziation erleiden können gemäß:



Sie stützen sich dabei auf Befunde von Gomberg (27a). Runge (27b) erklärt ebenfalls das bekannte Reduktionsvermögen von Grignard-Verbindungen durch Annahme einer Dissoziation der metallorganischen Verbindungen. Andererseits ist die Leitfähigkeit von Grignard-Verbindungen in Äther nicht auf eine Jonisation, sondern auf die Bildung von Autokomplexen zurückzuführen (19).

Gilman und Fothergill (28) haben schließlich auch vorgeschlagen, den oben angeführten Prozeß Radikal A + Radikal B als einfache Disproportionierung zu beschreiben. Übertragen auf das Beispiel β -Halogenäther ergibt sich folgende Formulierung:



wobei diese als Gleichgewichtsreaktion betrachtet werden mag.

Der Bruch der Ätherbrücke kann als ein Prozeß gedeutet werden, bei dem das Anion sich stabilisiert unter Abspaltung von Alkoholat-Ionen:



Mit dieser von Amstutz (29) gegebenen Interpretierung als Radikalmechanismus wird allen drei Reaktionsarten - Olefinbildung, Wurtz-Reaktion, Grignardbildung - der β -Halogenäther, beispielsweise des β -Bromphenetols, ohne Zwang Genüge getan.

II. Heterolytischer Prozeß:

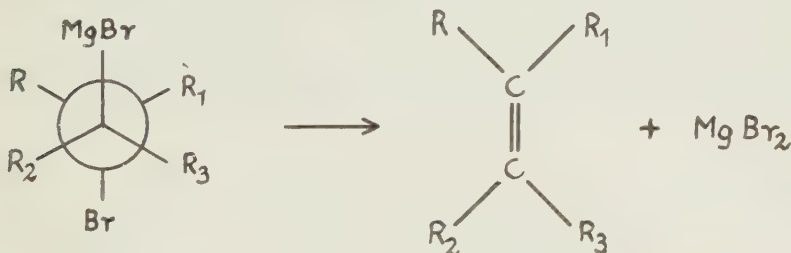
Crombie und Harper (30) setzen sich am Beispiel eines analogen, cyclischen β -Halogenäthers mit der von Amstutz gegebenen Deutung des Ringbruchs als freien Radikalmechanismus auseinander und fordern stattdessen die Annahme eines heterolytischen Prozesses. Das von den Autoren speziell untersuchte Modell soll erst in anderem Zusammenhang wiedergegeben werden.

Nach diesen Autoren würde die Ätherspaltung wie nachstehend aussehen:



Die Eliminierung erfolgt mit einer synchronen Lösung zweier Bindungen. Das Metall gibt sein Elektron an das Halogen ab, dadurch wird eine Elektronenverschiebung über das β - und α -C-Atom und gleichzeitig damit ein Bruch der α -C-O-Bindung induziert. Dieser heterolytische Prozeß ist durch die Gleichzeitigkeit der wirklichen Loslösung beider Partner charakterisiert. Dies ist aber das mechanistische Konzept der Ingold'schen E_2 -Reaktion.

Für den Fall, daß sich zwei Bromatome an Asymmetriezentren befinden, erfolgt bei Einwirkung von Magnesium oder Zink eine Enthalogenerierung im Sinne einer trans-Spaltung (31) gemäß Konstellationsschreibweise:



Winstein und Mitarbeiter (32) formulieren die Eliminierung ebenfalls mit einer synchronen Lösung zweier Bindungen:



Y hält das bindende Elektronenpaar zurück, während X unter dessen Mitnahme austritt.

β -halogenierte Äther lassen sich nach diesem Konzept nicht metallorganischen Reaktionen zuführen. Die oben angeführte Deutung, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der Organometallverbindung (= hypothetische Zwischenstufe) auf jeden Fall größer ist als die jeder anderen möglichen Reaktion, setzt voraus, daß die Reaktion in 2 Stufen zerlegt wird, eine Annahme, die für den Typus E_2 nicht zwingend erscheint. Ob darüber hinaus eine graduelle Differenzierung sogar zwischen kürzer- und längerlebigen Organometallverbindungen gerechtfertigt ist, muß füglich stark bezweifelt werden. Die Bildung relativ langlebiger Organometallverbindungen dieser Körperklasse - vgl. die oben angeführten positiven Grignardreaktionen und die Bildung des Mg-Br-Phenetols - läßt sich mit diesem Prinzip nicht erklären.

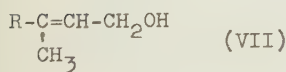
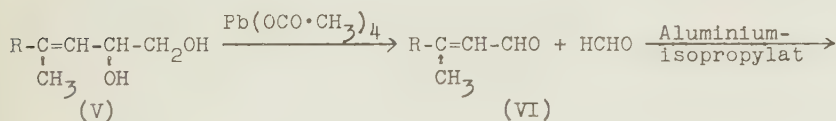
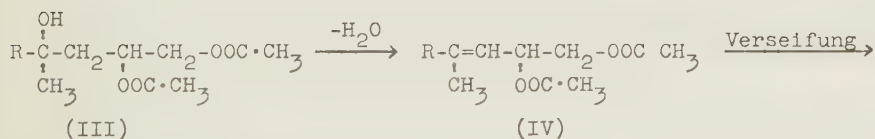
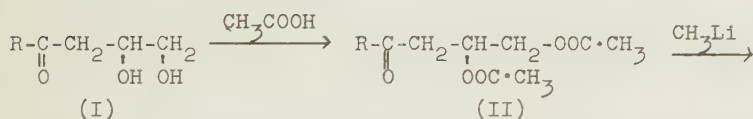
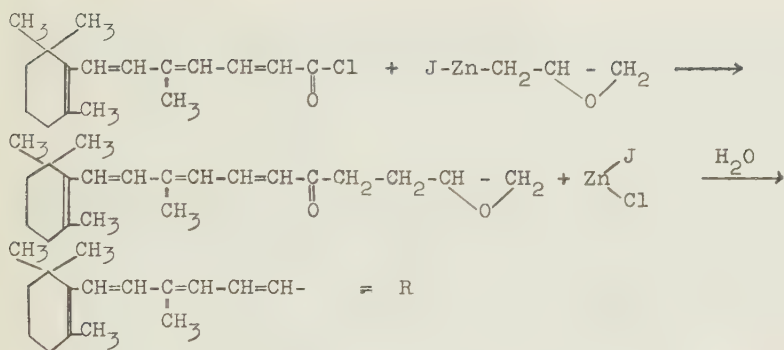
Die hier aufgezeigte Alternative einer Interpretierung der Reaktion als homolytischer oder heterolytischer Prozeß kann naturgemäß nur diskutiert, nicht aber

entschieden werden.

Die wiederholt aufgezeigte Bildung von Organometallverbindungen dieser Körperklasse, nicht zuletzt die Beobachtung von auffälligen Farberscheinungen bei Durchführung dieser Reaktionen (s. weiter unten), die auf Radikalstufen hinweisen, legen die Vermutung nahe, daß die Reaktion tatsächlich ein homolytischer Prozeß ist.

b) Speziell

In vorliegender Arbeit sollte zunächst die Umsetzung von Epihalogenhydrinon mit Zink bzw. Magnesium untersucht werden. Würde es gelingen, magnesiumorganische Verbindungen von Epihalogenhydrinen herzustellen, so könnte man diese mit β -Jonylidenpentenon oder bei Anwendung von zinkorganischen Verbindungen mit dem β -Jonylidencrotonsäurechlorid verknüpfen:

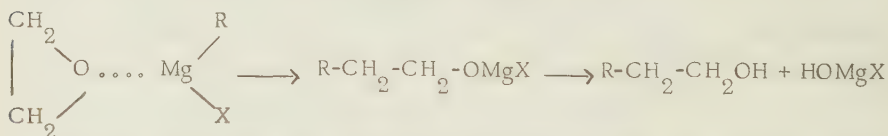


Durch Hydrolyse, die vermutlich schon bei der Aufarbeitung des Kondensationsprodukts im sauren Medium erfolgt, würde man ein Diol (I) erhalten, das durch Veresterung mit Essigsäure in das Diacetat (II) überführt werden könnte. Dieses Keton müßte, mittels Methyl-magnesium-jodid oder mit Methyl-lithium (33) zum Carbinol (III) umgesetzt werden. Dieses wird wahrscheinlich schon bei den Versuchsbedingungen unter Ausbildung einer Doppelbindung Wasser abspalten (IV). Verseifung des Diacetats ergäbe ein Diol (V), das sich mit Perjodsäure (34) oder mit dem von Criegee (35) eingeführtem Bleitetraacetat oxydativ zum Vitamin A-aldehyd (VI) spalten ließe. Schließlich wäre der Aldehyd mit Aluminiumisopropylat zum Vitamin A (VII) zu reduzieren.

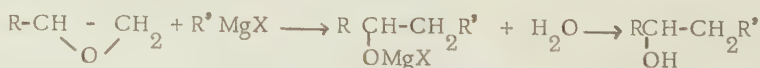
Verwendet man anstatt eines Epihalogenhydrins das Diacetat des 3-Halogenpropandiols (1, 2)

$$\text{Hal}-\text{CH}_2-\underset{\text{OOC}\cdot\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\cdot\text{OO}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3,$$

so würde das Keton (II) in der ersten Reaktionsstufe erreicht. Epihalogenhydrine sind nicht geeignet zur Darstellung von Grignard-Verbindungen, da sich diese mit einem zweiten Molekül zu sekundären Alkoholen umsetzen würden. Nach Ansicht von Grignard (36) bildet sich dabei zunächst eine additionelle Verbindung von Grignard-Verbindung und Äthylenoxyd. Beim Äthylenoxyd gelang es dem Autor bei niederen Temperaturen, die Zwischenverbindung in Substanz zu fassen. Bei geringer Temperaturerhöhung tritt Aufspaltung des Oxydringes ein, wobei es zu einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung kommt. Bei Zersetzung mit Wasser wird ein primärer Alkohol erhalten.



Die höheren Homologen des Äthylenoxyds geben sekundäre und tertiäre Alkohole, da bei der Aufspaltung des Oxydringes die Hydroxylgruppe nicht an das endständige Kohlenstoffatom tritt, z. B.:



Dementsprechend reagiert Epichlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid unter Bildung von 1-Chlorpentanol-2 (37). Koelsch und Mc. Elvain beschreiben eine große Zahl von Reaktionen des Epihalogenhydrins mit den verschiedensten Organomagnesium-Verbindungen, die jeweils zu den entsprechenden Carbinolen führen. Nun sind die Organozinkverbindungen ebenso bequem darzustellen, wie die Orga-

nomagnesiumverbindungen; ihre Reaktionsfähigkeit ist aber, verglichen mit den letzteren, geringer, so daß ganz allgemein in den Fällen, wo die Grignard-Verbindungen zu energisch reagieren, die Anwendung der Zinkverbindungen geboten erscheint.

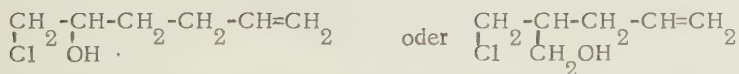
Während Grignard-Verbindungen entsprechend den angeführten Befunden mit dem Oxydsauerstoff reagieren, wird dieser auch unter extremen Bedingungen von Zinkdiäthyl nicht angegriffen. Werner und Granichstädten (38) berichten über die Einwirkung von Zinkdiäthyl auf Äthylenoxyd. Weder bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch bei 100-stündigem Erhitzen auf 70° C tritt eine Veränderung der Ausgangssubstanzen ein.

Dieses unterschiedliche Verhalten der magnesium- und zinkorganischen Verbindungen ist so charakteristisch, daß es als Methode zur Unterscheidung der Bindungsart des Sauerstoffs herangezogen wird.

Da zwischen den Zinkdialkylen und den Organozinkhalogeniden kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht, war zu vermuten, daß auch Organozinkhalogenide den Äthylenoxydring nicht angreifen.

Wir konnten diese Vermutung durch das Experiment erhärten. Zu diesem Zwecke stellten wir uns eine benzolische Lösung von Zinkäthyljodid nach der Vorschrift von Blaise und Picard (39) her. Zu dieser Lösung wurde die molekulare Menge Epichlorhydrin gegeben und bei Zimmertemperatur unter Stickstoff 2 Tage gerührt. Es ließ sich durch Destillation die Gesamtmenge des Epichlorhydrins zurückgewinnen. Der Versuch wurde bei einer Badtemperatur von 40° C und einer Reaktionsdauer von 3 Tagen mit demselben Ergebnis wiederholt. Trotz der intensiven Bearbeitung der Chemie der Epihalogenhydrine ist bislang kein Versuch zur Darstellung ihrer zinkorganischen Verbindungen beschrieben worden.

Lediglich Lopatkin (40) erwähnt, daß er bei der Einwirkung eines Gemisches von Epichlorhydrin und Allyljodid auf Zink bei 0° nach Zersetzung durch Wasser



erhalten habe, ohne dabei exakte Daten anzugeben.

Bei der Umsetzung von Epihalogenhydrinen mit Zink mußten wir damit rechnen, daß ähnliche Reaktionen ablaufen, wie sie bei den Halogenhydrinen und ihren Derivaten beobachtet wurden. Auch waren Polymerisationen zu erwarten, da Äthylenoxyde schon unter verhältnismäßig milden Bedingungen mit sich selber

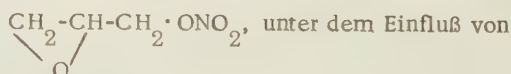
reagieren. So erhält man nach der Patenlliteratur polymere Äthylenoxyde - auch Polymere des Epichlorhydrins sind genannt - in indifferenten Lösungsmitteln bei 60° C, wobei als Katalysator verd. H₂SO₄, Chlorzink oder Alkali dient. Es sind dies Bedingungen, die bei der Darstellung zinkorganischer Verbindungen und bei der Umsetzung derselben mit Säurechloriden sehr wohl erreicht werden können.

Darstellungsbedingungen und das Reaktionsverhalten von Organozinkhalogeniden hat vor allem E. Blaise (41) untersucht. Auch die vielen späteren Bearbeiter halten sich im wesentlichen an diese Vorschriften, deren Merkmale eine Reaktionstemperatur von 100° bis 110° C, sowie eine verhältnismäßig kurze Reaktionszeit von 30 - 45 Minuten sind. Als Lösungsmittel verwendet Blaise ein Gemisch von Toluol und Essigester im Verhältnis 3 : 1. Anstelle des träge reagierenden Zinks empfiehlt er eine Zink-Kupfer-Legierung, wie sie zuerst von Gladstone (42) vorgeschlagen wurde.

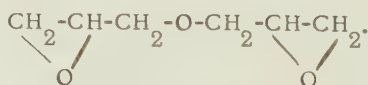
Die zinkorganischen Verbindungen werden aus den Jodiden dargestellt. Die direkt nur schwer herstellbaren Organozinkchloride und -bromide werden nach Job und Reich (43) durch Schütteln der ätherischen Lösung der Jodverbindung mit Kupferchlorür bzw. Kupferbromür gewonnen. In einer Umsetzung lassen sich aber auch die Organozinkbromide darstellen, wenn man die Reaktion durch einige Tropfen einer nach Fürstenhoff (44) hergestellten Lösung in Gang setzt.

Im Epichlorhydrin ist das Chloratom fest gebunden; Umsetzungen des Epichlorhydrins - erinnert sei an die oben erwähnte Reaktion von Lopatkin - sind Reaktionen des Oxydsauerstoffs, wobei das Chloratom im Molekül bleibt. Aus diesem Grunde erscheint es unwahrscheinlich, daß Epichlorhydrin unter milden Bedingungen mit Zink zur Reaktion gebracht werden kann. Es gelang uns auch nicht unter den Blaise'schen Versuchsbedingungen, selbst bei 12-stündigem Erhitzen auf 110° C, Epichlorhydrin mit Zink zur Reaktion zu bringen.

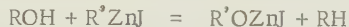
Nef (45) gibt an, daß das Halogen im Epijodhydrin und Epibromhydrin reaktionsfähig ist. Mit Silbernitrat entsteht in absolutem Äther Glycidnitrat



Silberoxyd bildet sich der Diglycidäther



Da bei Anwesenheit einer alkoholischen Komponente das gebildete Halogenzinkalkyl mit dem Alkohol entsprechend der Gleichung:



reagiert, ist in unserer Versuchsreihe ganz besondere Sorgfalt auf die Reinigung der Epihalogenhydrine zu verwenden. Diese werden aus Glycerin und der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure über das 1.3-Dihalogenpropanol-2 dargestellt, aus welchem bei Einwirkung von conc. Kalilauge unter Abspaltung von Halogenwasserstoff das Epihalogenhydrin entsteht. Eine Kontrolle durch Analyse zeigte, daß ein absolut reines Produkt erst nach viermaliger Destillation im Vakuum erhalten wurde.

Unter den oben besprochenen Versuchsbedingungen versuchten wir nun, zunächst Epijodhydrin mit Zink umzusetzen. Wir verwendeten Zinkdrehspäne, die mit Salzsäure angeätzt und in einer Kupfersulfatlösung leicht verkupfert wurden. Es wurde schnell auf die von Blaise angegebene Reaktionstemperatur von 100°C angeheizt. Ein leichtes Schäumen wies auf eine Reaktion hin; diese ließ allmählich nach. Nach einstündigem Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen. Es wurde ein Zinkverbrauch von 10 % ermittelt. Die Reaktionsflüssigkeit, die ganz leicht stechend roch, ergab mit Wasser eine schwache Fällung von Zinkhydroxyd.

Wir zogen in Betracht, daß die Luftfeuchtigkeit genügt, um die anfänglich einsetzende Reaktion zum Erliegen zu bringen. Der Versuch wurde daher wiederholt unter Einleiten von trockenem Stickstoff. Das äußere Erscheinungsbild war ganz ähnlich dem ersten Versuch; der Zinkverbrauch lag aber wiederum bei 10 %. Luft und Feuchtigkeit schienen also keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu haben. Um eine Komplizierung der Versuchsanordnung zu vermeiden, ließen wir weiterhin die Versuche ohne Verwendung von Stickstoff ablaufen.

In einer Versuchsreihe wurde nun die Aktivität von verschiedenen Zinksorten untersucht. Verkupferte Zinkgranalen sowie eine Kupfer-Zink-Legierung, wie sie Job und Reich (43) empfohlen haben, erwiesen sich als besonders reaktionsfähig.

Nachdem so die reaktivsten Zinksorten festgestellt waren, versuchten wir, durch Katalysatoren die stets nach 20 Minuten zu beobachtende Reaktionsbremsung zu überwinden. Weder Zugabe eines Jodkristalls noch Zusatz einer kleinen Menge Zinknatrium oder Zinkäthyl vermochte den Reaktionsablauf zu beeinflussen. Veränderten wir das Verhältnis der Komponenten des Lösungsmittels Toluol-Essigester, so daß auf 1 Teil Toluol 1 Teil Essigester kommt, so lief die Reak-

tion bedeutend leichter an, der Zinkverbrauch stieg auf 36 %. Größere Mengen Essigester brachten keine sichtbaren Vorteile. Der Austausch von Essigester durch Oxalester führte zu negativen Ergebnissen, der Zinkumsatz ging auf 10 % zurück.

Bei der Darstellung zinkorganischer Verbindungen verwendeten die zahlreichen Bearbeiter jeweils gut getrocknetes, gewöhnliches Toluol; ein negativer Einfluß der darin enthaltenen Thiotolene wurde nicht beobachtet. Dagegen wird bei der Reformatzky-Synthese des öfteren darauf hingewiesen, daß das Benzol thiophenfrei sein muß (46). Um einen negativen Einfluß von Schwefelverbindungen auszuschalten, entfernten wir das Methylthiophen aus dem Toluol. Nach unseren Erfahrungen benutzten wir als Lösungsmittel Toluol-Essigester im Verhältnis 1 : 1. Über raschend setzte die Reaktion schon bei 45° C ganz leicht ein, um bei 90° Badtemperatur äußerst heftig zu werden. Nach kurzer Reaktionszeit waren 69 % des Zinks verbraucht. Das tiefbraune ~~simile~~ Öl, mit festen Bestandteilen durchsetzt, besaß einen stechenden Geruch; an der Luft rauchte es schwach. Mit Wasser wurde Zinkhydroxyd gebildet.

Die Konsistenz des Öls und auch der Reaktionsverlauf deuteten darauf hin, daß neben der Bildung der Organozinkverbindung, die allgemein als leicht beweglich, nahezu farblos, an der Luft stark rauchend beschrieben wird, Polymerisationen stattgefunden haben. Diese Polymerisationen können verschiedener Natur sein. Einmal vermögen sich die Epijodhydrinmoleküle über den Sauerstoff zu verknüpfen und außerdem können Dimerisationen nach Wurtz - wozu die Jodide besonders geeignet sind - eintreten. Die zeitweilig hohen Temperaturen werden diese Vorgänge beschleunigen.

Frankland beschäftigte sich eingehend mit der Einwirkung von Zink auf Halogenalkyle. Die Umsetzung führte zu denselben Endprodukten wie die Wurtz'sche Reaktion. Als Zwischenglieder vermutete er auch hier metallorganische Verbindungen.

Um einen Einblick in die Reaktion zu erhalten, um vor allem eine quantitative Aussage über das Verhältnis von zinkorganischer Verbindung zu Polymerisat machen zu können, erschien es uns ratsam, das Reaktionsgut ohne weitere Umsetzung mit Säurechlorid gleich mit Wasser zu zersetzen.

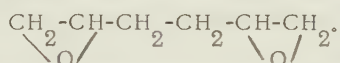
Neben einer hochsirupösen Substanz wurden bei einem 1/10 molaren Ansatz 2,4 g einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit isoliert, die im Vakuum bei 11 mm zwischen 87° und 90° C übergang. Sie konnte durch Analyse als Propandiol bestimmt werden.

Es hatte sich also die gesuchte zinkorganische Verbindung gebildet. Durch Hydrolyse, wobei auch der Oxydring geöffnet wurde, entstand das Propandiol. 2,4 g Diol

entsprechen 7,9 g zinkorganischer Verbindung. Nach unserem Zinkverbrauch müßten sich aber 17,2 g zinkorganischer Verbindung gebildet haben. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die restlichen 9,3 g zinkorganischer Verbindung sich unter dem Einfluß der hohen Temperaturen dimerisierten. Eine Überschlagsrechnung läßt darauf schließen, daß sich tatsächlich Dimerisationen nach Wurtz abgespielt haben. Da aus 498 g $\text{I-Zn-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ 114 g Dimerisationsprodukt entstehen, müßten aus den 9,3 g Organozinkverbindung 2,1 g Dimerisat entstehen, was größenordnungsmäßig mit unserem Versuch übereinstimmt.

Es haben sich also - bezogen auf das Zink - 45 % Organozinkverbindung gebildet, während 55 % wahrscheinlich unter Dimerisation weiterreagierten. Bezieht man den Umsatz auf das eingesetzte Epijodhydrin, so sinkt die Ausbeute auf 32 %.

Das Dimerisationsprodukt der Zinkverbindung des Epijodhydrins wäre Diglycid



Nun haben α -Oxyde eine mehr oder weniger große Tendenz von der Oxydform in die Carbonylverbindung überzugehen. Diese Isomerisierung der Äthylenoxyde wird im allgemeinen durch Wärme begünstigt. Während bei den niederen Homologen der Äthylenoxyde die Umlagerung erst bei hohen Temperaturen (400 - 500°C) eintritt, findet bei den höheren Homologen diese bei niederen Temperaturen statt. Wir müssen also gewärtigen, daß eine Umlagerung des Diglycids eintritt, wobei der Adipindialdehyd entstehen würde:



Nun neigen Succindialdehyd und die höheren Homologen außerordentlich zur Polymerisation und sind im monomolekularen Zustand sehr wenig haltbar.

Um Polymerisationen weitgehend zurückzudrängen, muß man versuchen, bei möglichst niederen Temperaturen zu arbeiten oder die Jodverbindung durch die Bromverbindung ersetzen.

Es erschien uns daher wichtig, den letzten Versuch zu wiederholen und die Temperaturen so niedrig zu halten, daß die Reaktion gerade noch lief. Da Essigester offensichtlich die Reaktion erleichtert, verwendeten wir auf 1/10 Mol Epijodhydrin 20 g absoluten Essigester (anstatt 10 g) und 10 g methylthiophenfreies Toluol.

Bei einem 1/10 molaren Ansatz wurden 5,2 g Zink verbraucht. Dies sind 80 % d. Th.. Es mußten also, wenn keine Dimerisationen eingetreten waren, 20 g Zinkorganische Verbindung in der Lösung vorliegen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgutes lieferte tatsächlich folgendes Ergebnis:

3,4 g Propandiol entsprechen 11,2 g = 55 % Zinkverbindung. 0,8 g Rückstand. Bei der Annahme, daß es sich um Dimerisat handelt, würde der Rückstand 3,5 g = 17 % der Organozinkverbindung entsprechen. Da sich gemäß dem Zinkverbrauch primär 20 g Zinkorganische Verbindung gebildet haben, ermittelt sich ein Fehlbetrag von 6 g = 30 %.

Job und Reich (43) beschrieben eine Methode zur quantitativen Bestimmung einer magnesium- und zinkorganischen Lösung. Das Prinzip der Methode basiert auf der Reaktion:



Bei einer Titration nach dieser Methode wurde ein Gehalt an aktiver Zinkverbindung von 9,8 g ermittelt. Dieser Wert stimmt recht gut überein mit der bei der Wasserzersetzung erhaltenen Diolmenge von 3,4 g, die nach der Berechnung aus 11,2 g Organozinkverbindung entstehen.

Job und Reich machen in der gleichen Arbeit darauf aufmerksam, daß durch diese Bestimmungsmethode nur die tatsächlich vorliegende aktive Zinkverbindung erfaßt wird, während eine Verbindung vom Typus RO-Zn-J , die aus der zinkorganischen Verbindung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs entsteht, nicht reagiert. Wir vermuteten nun, daß sich in unserem Versuch die entsprechende Sauerstoffverbindung gebildet hat, zumal wir nicht unter Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet hatten und außerdem das Produkt 24 Stunden im Reaktionsgefäß vor der weiteren Aufarbeitung verblieb. Damit glaubten wir eine Erklärung für die Differenz zwischen den isolierten Produkten und der aus dem Zinkverbrauch errechneten Organozinkverbindung gefunden zu haben.

Die Sauerstoffverbindung mußte unter Hydrolyse Glycerin bilden, das ausschließlich im Zersetzungswasser zu finden wäre. Das Zersetzungswasser wurde daher vollkommen eingedampft und der Verdampfungsrückstand nach Schotten-Baumann benzoilyliert. Es bildete sich ein Niederschlag, der aus Ligroin umkristallisiert, lange Nadeln ergab, die bei 76 - 77° C scharf schmolzen und mit reinem Tribenzoin gemischt keine Depression des Schmelzpunktes ergaben. Die Gesamtmenge des kristallinen Produktes beträgt 4 g, entsprechend 0,9 g Glycerin, das aus 2,5 g Organozinkverbindung über die Sauerstoffverbindung entstanden sein wird.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Versuches in einer Übersichtsrechnung zusammen, so kommen wir zu folgendem Resultat:

- 20, 00 g Organozinkverbindung, berechnet aus dem Zinkverbrauch
- 3, 50 g Organozinkverbindung, haben sich dimerisiert oder polymerisiert
- 11, 20 g Organozinkverbindung, konnten als 3, 4 g Diol isoliert werden
- 2, 50 g Organozinkverbindung, d. h., ungefähr 15 % wurden oxydiert.
- 2, 80 g Fehlbetrag

Umgerechnet auf das verbrauchte Zink haben sich 56 % Organozinkverbindung gebildet, auf die eingesetzte Menge Epijodhydrin bezogen, nur 45 %.

Es zeigte sich, daß bei Anwendung von Stickstoff, der durch Pyrogallol vom Sauerstoff befreit war, die Ausbeute an aktiver Zinkverbindung, deren Bestimmung entsprechend der oben beschriebenen Titration erfolgt, bis auf 80 %, bezogen auf das verbrauchte Zink, gesteigert werden kann (62 % des eingesetzten Epijodhydrins). Da Organozinkverbindungen außerordentlich schnell mit Sauerstoff reagieren, läßt es sich kaum vermeiden, daß sich einige Prozent des Oxydationsproduktes bilden. Gedacht ist hier vor allem an das Abgießen und Umfüllen der Organozinkverbindung, sowie an die Titration selbst. Es empfiehlt sich daher, die Organozinkverbindung unter Stickstoff über eine Glasfritte abzusaugen und dabei die toluolische Lösung unter Stickstoffatmosphäre zu belassen, bis die weitere Umsetzung beendet ist.

Um die Polymerisationen, die temperaturabhängig sind, weitgehend auszuschalten, versuchten wir die Organozinkverbindung unter Anwendung von reinem Äther als Lösungsmittel darzustellen. Das Zink wurde dabei nicht angegriffen, offensichtlich ist die Siedetemperatur des Äthers zu niedrig, um die Reaktion in Gang zu bringen. Wie schon eingangs erwähnt wurde, erwies sich die Anwendung von reinem Essigester ebenfalls als wenig geeignet. Mit einem Zinkverbrauch von 25 % lag die Ausbeute wesentlich ungünstiger als bei Verwendung eines Essigester-Toluol-Gemisches im Verhältnis 2 : 1.

Bei Darstellung der Zinkverbindung des Epijodhydrins hat man also folgendes zu beachten:

- 1) Es sind möglichst niedere Temperaturen anzuwenden.
- 2) Der Reaktionsverlauf wird begünstigt durch Verwendung von Toluol-Essigester im Verhältnis 1:2 als Lösungsmittel, wobei Toluol frei von Methylthiophen sein muß.
- 3) Um die Oxydation der Organozinkverbindung zu verhindern, erweist es sich als notwendig, unter Stickstoffatmosphäre zu arbeiten.

Eine weitere Möglichkeit, die Dimerisationen auszuschalten, wäre der Austausch der Jodverbindung durch die Bromverbindung. Das Epibromhydrin, das gemäß der Vorschrift von Aschau (47) und Lespieau (48) aus Glycerin über das 1,3-Dibrompropanol hergestellt wird, muß wiederholt sehr sorgfältig fraktioniert werden, bis es vollkommen frei von den Alkoholkomponenten ist. Die Bromverbindung setzt sich unter den Versuchsbedingungen, wie wir sie bei den Jodverbindungen anwandten, mit Zink nicht um. Erst nachdem die Reaktion durch einige Tropfen einer nach Fürstenhoff (44) hergestellten Lösung in Gang gebracht war, lief sie weiter unter Verbrauch von Zink. Dieses Fürstenhoff'sche Reagenz, das durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Aluminium nach Erhitzen auf 130°C entsteht, ist eine aluminiumorganische Verbindung, die außerordentlich labil ist und leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Der Zinkverbrauch betrug nach einer Versuchsdauer von 4 Stunden $4,5\text{ g} = 69\%$. Die Titration ergab, daß bei einem Ansatz von $1/10$ Mol in der Lösung $12,9\text{ g}$ der Organozinkverbindung vorliegen, während nach dem Zinkverbrauch 14 g vorliegen müßten. Da beim Dekantieren der Lösung, ebenso bei der titrimetrischen Bestimmung eine Lufteinwirkung nicht zu vermeiden ist, glaubten wir aus dem Versuchsergebnis schließen zu können, daß im Gegensatz zum Epijodhydrin keine Dimerisationen eintraten und daß der Verbrauch an Zink unmittelbar angibt, wieviel Organozinkverbindung vorliegt. Vergleicht man so die Umsetzung der Jod- und Bromverbindung mit Zink, so kommt man zu dem Ergebnis:

<u>Epijodhydrin:</u>	Zinkverbrauch $5,2\text{ g} =$	<u>80 %</u>
	Polymere Produkte $=$	<u>17 %</u>
	Ausbeute an aktiven Zinkverbindungen, bezogen auf verbrauchtes Zink	<u>80 %</u>
	Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Epihalogenhydrin	<u>62 %</u>

<u>Epibromhydrin:</u>	Zinkverbrauch $4,5\text{ g} =$	<u>69 %</u>
	Polymere Produkte $=$	
	Ausbeute an aktiver Zinkverbindung, bezogen auf verbrauchtes Zink	<u>92 %</u>
	Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Epihalogenhydrin	<u>64 %</u>

Bezieht man also die Ausbeute auf die angewendeten Epihalogenhydrine, so erhält man die gleichen Werte.

Nachdem uns so die Darstellung der Zinkverbindungen der Epihalogenhydrine gelungen war, untersuchten wir die vom Epihalogenhydrin sich ableitenden Diaceta-

te auf ihre Eignung zur Bildung metallorganischer Verbindungen. In zweifacher Hinsicht interessierte uns diese Reaktion. Einmal war es die praktische Anwendung im Sinne unseres Synthesepplanes, wie wir ihn oben diskutiert haben, zum anderen hofften wir durch Vergleich des reaktiven Verhaltens der Halogenhydrine, der Epihalogenhydrine, sowie der sich davon ableitenden Diacetate, einen Einblick zu finden, durch welche Faktoren das so unterschiedliche Verhalten dieser Moleküle bestimmt sein mag. Nach den Erfahrungen mit den Halogenhydrinderivaten glaubten wir, daß die Diacetate entweder gar nicht oder nur sehr schwer mit Zink oder Magnesium reagieren würden. Erschwerend ist noch der Umstand, daß die Jodverbindung nicht rein dargestellt werden kann. Wegscheider (49), der das β -Jodpropylenglykoldiacetat aus Glycerin- α -chlorhydrindiacetat und Kaliumjodid bei 150° C herstellt, beschreibt es als ein-Produkt, das bei 12 mm Hg zwischen 110° und 130° C als dunkelbraunes Öl übergeht und weit davon entfernt ist, reines Diacetat darzustellen. Es gelang uns nicht durch wiederholte Destillation, das Produkt zu reinigen. Wir waren so im wesentlichen auf die Bromverbindung angewiesen. Das Diacetat des 3-Brompropandiols wurde nach einer Vorschrift von De La Agaña (50) aus Triacetin, gelöst in Äther, durch Einwirkung einer mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessiglösung dargestellt.

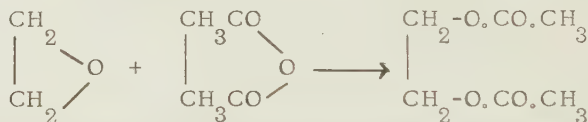
Unter Anwendung von Fürstenhoffs Reagenz gelang es, β -Brompropylenglykoldiacetat mit Zink umzusetzen. Grundsätzlich läßt sich bei den β -Halogenpropylenglykol-diacetaten auch Magnesium verwenden. Da die Reaktion der Organomagnesiumverbindungen mit Säurechloriden zu Carbinolen neben geringfügigen Mengen Ketonen führt, müßte die Grignard-Verbindung - statt mit Säurechlorid - mit der entsprechenden Oxoverbindung, in unserem Falle dem β -Jonylidenpentanon, umgesetzt werden. Bei 5-stündigem Erhitzen auf 100° C konnte bei einem 1/10 molaren Ansatz ein Zinkverbrauch von 4 g erreicht werden. Es erwies sich als notwendig, die Menge des Lösungsmittels Toluol-Essigester gegenüber den Versuchen mit den Epihalogenhydrinen zu verdoppeln. Dabei bildete sich eine dunkelbraune, leicht stechende Flüssigkeit, die an der Luft rauchte und durch Wasser unter Ausscheidung von Zinkhydraten zersetzt wurde.

Negative Ergebnisse zeitigte die Reaktion des β -Brompropylenglykoldiacetats mit Magnesium und anschließender Umsetzung mit einer Oxoverbindung. Das Metall reagierte zwar energisch mit der Bromverbindung, aber bei der folgenden Umsetzung mit Benzaldehyd oder Acetophenon, wurden die Oxoverbindungen wieder zurückgewonnen. Dieser Befund änderte sich auch nicht, als wir die Umsetzung mit Magnesium in Anwesenheit von Oxoverbindungen durchführten.

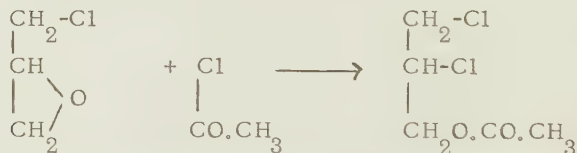
Es war nun zu prüfen, ob die Zinkverbindungen des Epijod- bzw. Epibromhydrins und des Diacetobromhydrins sich mit Säurechloriden unter Bildung von Ketonen umsetzen lassen. Hier war anzunehmen, daß die Jod-Verbindung wohl die reaktionsfähigere ist, daß aber bei der zu erwartenden höheren Kondensationstemperatur Dimerisationen und Polymerisationen stattfinden. Blaise (41) gibt eine Reaktionstemperatur von 110°C an, wobei wahrscheinlich die Organozinkverbindung des Epijodhydrins sich zersetzt. Das Epibromhydrinderivat ist dagegen bei dieser Temperatur voraussichtlich noch beständig.

Außerdem war zu berücksichtigen, daß bei dieser Reaktionsstufe, der Einwirkung von Säurechloriden auf Organozinkverbindungen der Epihalogenhydrine, mit einer wesentlichen Konkurrenzreaktion neben der Bildung der von uns gesuchten Ketone zu rechnen ist.

So reagieren Säureanhydride mit Äthylenoxyd gemäß



Analog ist die Reaktion des Acetylchlorids mit Epichlorhydrin, die zur Bildung des Acetodichlorhydrins führt:



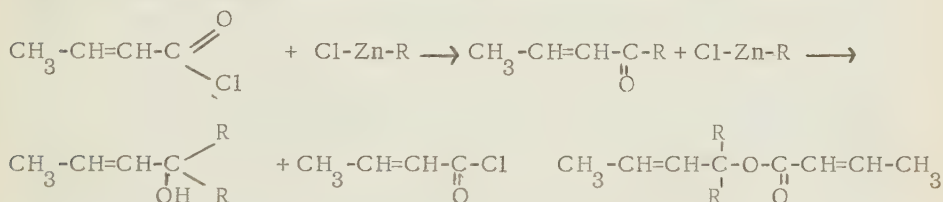
Truchot (51) erhält diese Verbindung beim Erhitzen von Epichlorhydrin und Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100°C . Diese Reaktionen, die ohne Zusätze nur bei langem Erhitzen auf höhere Temperaturen durchgeführt werden können, werden durch kleine Mengen Ferrichlorid schon bei Zimmertemperatur eingeleitet.

Entscheidend war die Frage, ob die Organozinkverbindungen so reaktiv sind, daß die Kondensationen mit den Säurechloriden bei so niedriger Temperatur, bei der die Additionsreaktionen an der Sauerstoffbrücke zumindest noch nicht dominierend werden, durchgeführt werden können. Unter diesem Gesichtspunkt erschien es uns ratsam, zunächst die Jodverbindung als die reaktivere zu untersuchen,

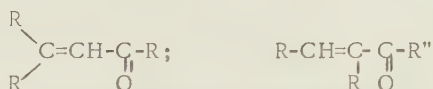
Im Sinne unseres Synthesepplanes, dessen Grundproblem die Verlängerung einer Polyenkette um 2 Kohlenstoffatome ist, wobei der endständige Kohlenstoff eine funktionelle Gruppe tragen muß, waren α - β -ungesättigte Säurechloride mit den

Zinkverbindungen umzusetzen, wobei als Reaktionsprodukte die entsprechenden α - β -ungesättigten Ketone anfallen sollten.

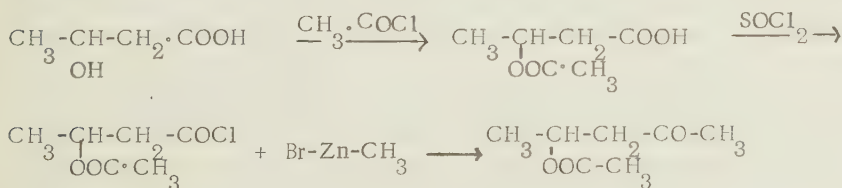
In einer ausführlichen Arbeit beschreiben Blaise und Maire (52) die Reaktion von gemischten zinkorganischen Verbindungen mit den verschiedensten ungesättigten Säurechloriden, z. B. Crotonsäurechlorid. Sie führt nicht zu den erwarteten ungesättigten Ketonen, da die Reaktion nicht auf der Stufe des Ketons stehen bleibt. Die Organozinkverbindung verwandelt die Ketogruppe in eine tertiäre Alkoholgruppe und diese reagiert schließlich unter Esterbildung mit dem Säurechlorid.



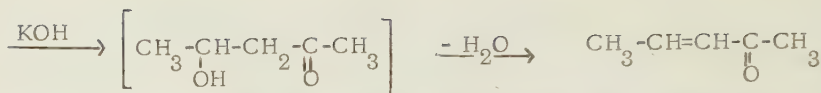
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Säurechloride mit disubstituierten β -Kohlenstoffatomen sich normal umsetzen und die ungesättigten Ketone in ausgezeichneter Ausbeute liefern. Ebenfalls entstehen α , β -ungesättigte Ketone in guter Ausbeute, wenn das α - sowie das β -Kohlenstoffatom je einen Alkylrest trägt, wie z. B. die Tiglinsäure. Man kann also in ausgezeichneter bzw. befriedigender Ausbeute durch Einwirkung von gemischten zinkorganischen Verbindungen auf ungesättigte Säurechloride folgende nicht gesättigte Ketone erhalten:



In allen übrigen Fällen muß der indirekte Weg über das acetylierte Keton eingeschlagen werden. Dies sei am Beispiel des Äthylidenacetons erläutert:



Das acetylierte Keton wird mit Kalilauge verseift, unter gleichzeitiger Dehydratation bildet sich das gesuchte Keton in ausgezeichneter Ausbeute:



Dieser Weg über die acetylierte Säure ist grundsätzlich auch in unserem Falle anwendbar, wenn man z. B. die Abkömmlinge der Crotonsäure herstellen will. Für eine Polyencarbonsäure, wie die β -Jonylidencrotonsäure, mit der wir gemäß unserem Syntheseplan die Reaktion durchführen müssen, würde diese Methode eine ungemeine Komplizierung der Reaktion bedeuten, die ihre Anwendbarkeit als sehr zweifelhaft erscheinen läßt.

Eine Beobachtung sei noch erwähnt, die wir im Verlauf unserer Versuche machten, wenn sie auch zunächst zu keinen gesicherten Ergebnissen führte.

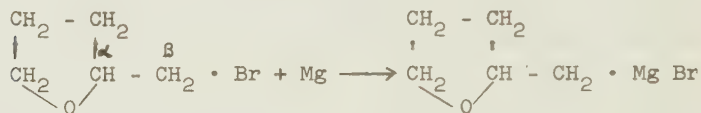
Die bemerkenswerte Reaktivität der Epihalogenhydrine gegen Zink und die der Organozinkverbindungen gegen Säurechloride veranlaßten uns, die Bildung der Organozinkverbindung in Gegenwart von Oxoverbindungen, wie Acetophenon und Cyclohexanon unter Anlehnung an die Synthese von Reformatzky durchzuführen. Es zeigte sich, daß Zink mit Epibromhydrin in toluolischer Lösung bei gleichzeitiger Anwesenheit der Oxoverbindung nicht reagierte. Zugabe von Fürstenhoffs Reagenz und Jod vermochte die Reaktion nicht einzuleiten. Trotz 8-stündigem Erhitzen auf 110° wurde das Zink quantitativ zurückgewonnen.

Grundsätzlich änderte sich die Reaktion, als wir zunächst Epibromhydrin auf Zink einwirken ließen, nachdem die Reaktion durch Fürstenhoffs Reagenz eingeleitet wurde, und nach 90 Minuten tropfenweise die entsprechende Menge Cyclohexanon zugaben. Die Reaktion wurde außerordentlich lebhaft. Sehr schnell bildete sich ein gelber gallertiger Brei, der so dick wurde, daß nur durch energisches Rühren und Schütteln die Reaktion in Gang gehalten werden konnte. Nach 3-stündigem Erhitzen auf 105°C lag eine dunkelbraune Lösung vor, die an der Luft nicht rauchte und mit Wasser eine intensive Fällung von Zinkhydraten ergab. Der Zinkverbrauch betrug $4 \text{ g} = 61 \%$.

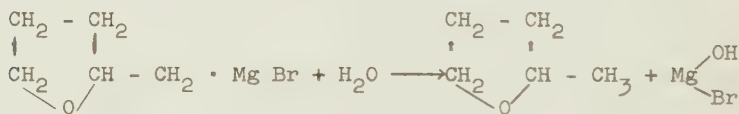
Die Aufarbeitung führte zu aromatischen pfefferminzähnlich riechenden Produkten, die ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellten, die bei der Destillation einen gleitenden Siedepunkt besaßen, so daß keine scharfen Fraktionen isoliert werden konnten. Die niedersiedenden Anteile gaben Ketonreaktion. Trotz wiederholter Fraktionierung der nieder und höher siedenden Anteile erhielten wir keine reinen Produkte, deren Analysen auswertbar wären. Die Versuche in dieser Richtung werden weitergeführt. Es sei hier schon ausdrücklich hervorgehoben, daß eine Umsetzung mit Oxoverbindungen, nur bei hohen Temperaturen bei gleichzeitig ablaufender Bildung der Organozinkverbindung, erfolgt. So kann-

gibt es in der Literatur eine interessante Parallele, die die aufgezeigten Schwierigkeiten in eindrucksvoller Weise unterstreicht.

R. Paul (54) untersucht in einer ausführlichen Arbeit die Einwirkung von Magnesium auf Tetrahydrofurfurylbromid:

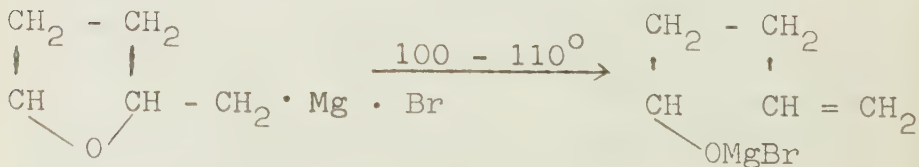


Er erhielt, wenn er in trockenem Äther arbeitete, in einer Ausbeute von 63 % die Grignard-Verbindung. Das Tetrahydrofurfuryl-magnesiumbromid lieferte bei Zersetzen mit Wasser Tetrahydrofuran:



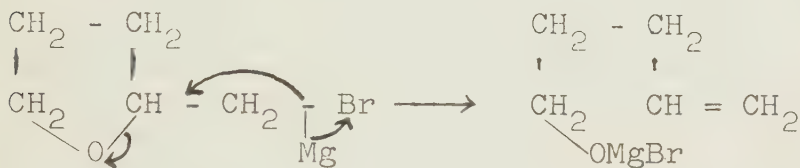
Dieses letztere lieferte beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 170° - 180° das Diacetat des Pentandiols-1, 4. Damit war die Existenz der Grignard-Verbindung eindeutig bewiesen.

Wenn die Grignard-Verbindung nach Entfernung des Äthers 2 Stunden lang auf 100 - 110° C erhitzt wurde, erfolgte eine Aufspaltung zum Alkoholat des Penten-4-ol-1:

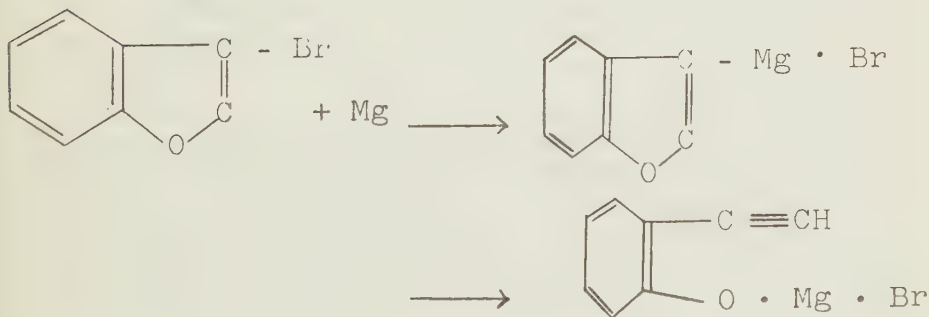


Die verschiedensten Nacharbeiter - Robinson u. Smith (26), Amstutz (29), Crombie und Harper (30) waren, trotz vielfacher Variation der Versuche, nicht in der Lage, den Paul'schen Versuch zu reproduzieren. In jedem Fall beobachteten sie ausschließlich die Bildung des Penten-

4-ol-1. Crombie und Harper sehen einen Radikalmechanismus für den Ringbruch, wie ihn Amstutz angibt, als unwahrscheinlich an, da praktisch nur der ungesättigte Alkohol gebildet wird. Sie fordern deshalb einen heterolytischen Prozeß.



Schließlich sei noch auf einen anderen β -Halogenäther hingewiesen, der gleichzeitig in beiden Richtungen, d. h. sowohl unter Bildung der Grignard-Verbindung als auch unter Olefinspaltung reagiert. Nach Reichstein (55) entstehen aus β -Bromcumaron Magnesium- β -bromcumaron und o-Äthynylphenolat.



B. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) Darstellung verschiedener Ausgangsmaterialien

a) Darstellung von Epibromhydrin (56), (57) (58)

In einem 400 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben befinden sich 25 g Phosphor und 300 g Glycerin. Man läßt durch einen Tropftrichter in kleinen Portionen insgesamt 350 g Brom zufließen, wobei das Reaktionsgut mit dem Ausflußrohr des Trichters umgerührt wird. Es tritt eine starke Erhitzung ein, die eine zeitweilige Eiskühlung erfordert. Sobald die Reaktion abgeklungen ist, wird wieder Brom eingetragen.

Nach Zugabe der Gesamtmenge Brom läßt man das Reaktionsgut 24 Stunden stehen und erwärmt dann 3 Stunden auf dem Wasserbad. Es wird das 3- bis 4-fache Volumen Wasser hinzugefügt und die abfiltrierte Flüssigkeit wird mit dem doppelten Volumen Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird mit Soda gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgedampft und das rohe 1,3-Dibrompropanol ohne weitere Reinigung verarbeitet. Man erhöht die Ausbeute beträchtlich, wenn man die nach Ausschütteln mit Äther zurückbleibende wässrige Lösung bis zu einer Temperatur von 160°C konzentriert und dann im Vakuum bei 38 mm 124° nochmals Dibrompropanol gewinnt.

Man läßt gut gekühlte Kalilauge (50 g Kalilauge auf 100 ccm Wasser) in 100 g Dibromhydrin unter fortwährendem Schütteln langsam einfließen. Die Operation soll in 10 Minuten beendet sein. Man äthert sofort aus und trocknet mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Der Äther wird abgedampft, indem man die Wasserbadtemperatur bis 60°C steigen läßt. Bei dieser Temperatur bleibt man einige Zeit, erniedrigt dann auf 40°C und destilliert im Vakuum das Epibromhydrin ab. Meist bleibt ein Teil unverändertes Dibromhydrin zurück, das man nochmals mit Kalilauge behandelt.

Um eine analysenreine Substanz zu erhalten, ist eine 2-3-malige Destillation im Vakuum ($10\text{ mm}/35^{\circ}$) notwendig. Ausbeute 30 %.

b) Darstellung von Epijodhydrin (59)

200 g Epichlorhydrin, 720 g Jodkalium und 360 ccm abs. Alkohol werden unter Rückfluß 11 Stunden lang auf $80 - 85^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Es scheidet sich bei Zusatz von Wasser 340 g Öl ab (α -Dijodhydrin, Jodoform und Epijodhydrin).

Das durch Wasser abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, dreimal mit 10 %iger Natronlauge gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei vermindertem Druck fraktioniert. Hierbei geht Epijodhydrin bei 62° C und 24 mm über, während Jodoform zurückbleibt. Zweimaliges Destillieren ergibt ein farblores, reines Produkt. Gesamtausbeute = 205 g (50 %).

c) Darstellung von Glycerin-diacetochlorhydrin

1. aus Monochlorhydrin nach Wegscheider (60)

20 g durch Fraktionieren im Vakuum gereinigtes α -Monochlorhydrin wird mit 40 g Essigsäureanhydrid versetzt und 1 - 2 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzugefügt. Es tritt heftige Reaktion ein; aus diesem Grunde ist es nicht ratsam, größere Mengen auf einmal zu verarbeiten. Es wird über Nacht stehen gelassen und hierauf bei 12 mm Druck destilliert. Es wird eine fast theoretische Ausbeute (= 35 g) an dem bei 116°/12 mm siedenden α -Monochlorhydrindiacetat erzielt. Falls die Acetylierung nicht vollständig war, sind die Nebenfractionen noch einmal zu acetylieren.

2. aus Epichlorhydrin nach Knoevenagel (61)

18 g Epichlorhydrin werden in 25 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Das Essigsäureanhydrid wurde zuvor mit 0,5 g sublimiertem Eisenchlorid versetzt. Die Eintragung des Epichlorhydrins muß langsam und unter Wasserkühlung erfolgen, damit das Gemisch nicht ins Sieden gerät. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird eine dem Eisenchlorid äquivalente Menge entwässertes Natriumacetat zugegeben, um die Eisenchloridwirkung zu beseitigen. Daraufhin werden Essigsäure und Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 12 mm Druck bis 40° C abdestilliert. Der Rückstand wird unter Zusatz von Äther und Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vakuum fraktioniert. 11 mm/114-125°. Das reine Produkt geht bei 11 mm/116 - 118° über.

d) Darstellung von Glycerin-diacetobromhydrin, vgl. De La Agaña (50)

Ansatz: 100 g Triacetin (62)
 150 g trockener Äther
 95 g einer Lösung von Eisessig, gesättigt mit
 Bromwasserstoff.

Man gibt das Triacetin und den Äther in eine Flasche, die in einer Eis Koch-

salz-Mischung gut gekühlt wird. Sobald die Temperatur einige Grade unter Null ist, trägt man nach und nach die mit Bromwasserstoff gesättigte Eisessiglösung ein. Die Lösung wird dann 6 - 8 Tage in einer eisgekühlten Vorlage vor Licht geschützt aufbewahrt. Danach neutralisiert man mit einer Sodalösung. Die ausgeätherte Schicht, die das bromierte Produkt enthält, wird über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum fraktioniert.
40 mm/150 - 155°. Ausbeute: 50 %.

e) Darstellung von Glycerin-diacetojodhydrin nach Wegscheider (49)

α -Chlorhydrindiacetat wird in Portionen zu 10 g mit Jodkalium 13 Stunden auf 150° erhitzt. Zuerst werden je 8,5 g Kaliumjodid zugesetzt und dann nach je 1 Stunde je 1 g, so daß im ganzen 20 g zugesetzt werden. Dann wird filtriert, mit Äther nachgewaschen und destilliert. Die Hauptmenge geht bei 12 mm/110 - 130° als dunkelgefärbte Flüssigkeit über. Diese ist weit davon entfernt, reines Jodhydrindiacetat zu sein, wohl aber ist das Chlor größtenteils durch Jod ersetzt. Es erweist sich als unmöglich, die Substanz durch wiederholtes Destillieren zu reinigen, da sie sehr unbeständig ist.

2) Einwirkung von Äthylzinkjodid auf Epichlorhydrin

Man erwärmt 16 g Äthyljodid mit 15 g verkupfertem Zink in einer Lösung von 10 g absolutem Essigester und 20 g Toluol auf 80° C. Nach 1 Stunde läßt man erkalten. Zu dieser Lösung fügt man nochmals 10 g Toluol hinzu und dekantiert. Der Zinkverbrauch beträgt 5,8 g; es hat sich also 20 g des Zinkäthyljodids gebildet.

Zu dieser Lösung wird die molekulare Menge Epichlorhydrin (= 8,5 g) hinzugegeben und bei Zimmertemperatur unter Stickstoff 2 Tage gerührt. Es tritt keine Reaktion ein. Durch Destillation läßt sich die gesamte Menge Epichlorhydrin zurückgewinnen.

Der Versuch wird wiederholt und dabei 2 Tage auf 100° C gehalten. Wiederum kann die Gesamtmenge Epichlorhydrin herausdestilliert werden.

3) Vergleich der Reaktivität verschiedener Zinksorten

In einem Kolben mit Rückflußkühler sowie Rührer mit Quecksilberdichtung werden zu 15 g Zink, das vor dem Gebrauch entfettet wird, eine Lösung von 18,4 g Epichlorhydrin, 5 g abs. Essigester und 10 g Toluol gegeben und auf 100° C Bad-

temperatur gebracht. Nach 5 Minuten wird ein Jodkristall zugegeben. Die farblose Lösung wird tiefbraun, gleichzeitig ist ein leichtes Schäumen zu beobachten. Dieses hört nach 20 Minuten auf, an den Wandungen bildet sich eine leichte gelbstichige Kruste. Im Reaktionsgefäß sind über der Lösung schwache Nebelschwaden zu beobachten. Nach 60 Minuten läßt man erkalten und dekantiert. Der Zinkrückstand, der sich häufig mit einer feinen Haut überzogen hat, wird mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet.

Der Zinkverbrauch war je nach Sorte:

	Zinkverbrauch in %	Farbe und Eigen- schaft der Lösung	Reaktion mit Wasser
Zinkstaub	0	unverändert	keine
Zinkstaub, angeätzt + Kupferpulver	5	unverändert	Fällung von basischen Zinksalzen
Zink rein, angeätzt	5	braun	"
Zinkdrehspäne verkupfert	15	dunkelbraun, stechener Geruch	"
Zinkgranalien verkupfert	30	dunkelbraun,	"
Kupfer-Zink-Legierung (Job und Reich)	30	dunkelbraun,	"

In keinem Falle war es möglich, die nach 20 Minuten erliegende Reaktion durch Zugabe von Jod, Zinkdiäthyl oder Zinknatrium wieder in Gang zu bringen.

4) Versuche zur Darstellung der Zinkverbindung des Epijodhydrins

a) bei einer Versuchstemperatur von $90 - 100^{\circ} \text{C}$

Es werden in der gleichen Apparatur des letzten Versuches 1/10 Mol Epijodhydrin, 10 g abs. Essigester, 10 g methylthiophenfreies Toluol zu 20 g leicht verkupferten Zinkgranalien, die in möglichst kleine Stücke zerschnitten sein sollen, gegeben. Beim Anheizen des Bades wird ein Körnchen Jod zugegeben.

Bei 45° C beobachtet man eine ganz schwache Blasenbildung. Bei 90° C tritt schlagartiger Farbwechsel nach tiefdunkelbraun ein. Die Reaktionsflüssigkeit beginnt zu sieden. Im Kolben und Kühler treten starke Joddämpfe auf. Diese verschwinden wieder, sobald der Kolben mit Wasser gekühlt wird. Es wird wieder vorsichtig auf 80° C angeheizt und nach 45 Minuten Gesamtdauer die Reaktion abgebrochen. Es werden 4,5 g Zinkverbrauch festgestellt. Dies sind 69 % der Theorie, bezogen auf 1/10 Mol Epijodhydrin. Das Öl ist tiefbraun und mit festeren Bestandteilen durchsetzt. Es riecht stechend und raucht an der Luft ganz schwach.

Nach und nach wird das Öl unter Rühren in 150 ccm Eiswasser, das mit wenigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, eingetragen und eine Stunde sich selber überlassen. Das Wasser färbt sich gelblich, am Boden des Gefäßes setzen sich einige feste Substanzteile ab. Das Zersetzungswasser wird mit Äther extrahiert, wobei sich auch die festen Bestandteile auflösen. Die Ätherlösung wird mit einer verdünnten Kaliumbicarbonatlösung, der etwas Natriumthiosulfat zugegeben ist, gewaschen, hierauf mit verd. Ammoniaklösung und schließlich mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Aus der getrockneten Ätherlösung wird der Äther und das Lösungsmittel abgedampft. Es bleiben 2,8 g einer hochsirupösen tiefbraunen bis schwarzen Substanz zurück, die sich auch im Hochvakuum bei 200° als nicht destillabel erweist. Beim Erkalten wird die Substanz fest.

Das schwach gelb gefärbte Zersetzungswasser wird 4 Tage im Perforator extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers werden 2,4 g einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit isoliert, die im Vakuum bei 11 mm zwischen 87 und 90° übergehen. Die Siedepunktsbestimmung bei Normaldruck ergab 189°. Dies ist genau der Siedepunkt des von uns gesuchten Propandiols (1, 2).

3,82 mg Substanz:	6,636 mg CO ₂	3,648 mg H ₂ O
C ₃ H ₈ O ₂ (76)	Ber.: C 47,35 %	H 10,60 %
	Gef.: C 47,32 %	H 10,60 %

b) bei möglichst niedriger Temperatur

18,4 g mehrmals destilliertes Epijodhydrin werden mit 20 g abs. Essigester und 10 g methylthiophenfreiem Toluol zu 15 g in feine Stücke zerschnittenen, leicht verkupferten Zinkgranalien gegeben. Die Zinkgranalien werden dazu mit Salzsäure angeätzt und wenige Minuten in eine verdünnte Kupfersulfatlösung gelegt und gut getrocknet. Es wird ganz schwach angeheizt. Nach 5 Minuten wird ein

Jodkristall zugegeben. Bei 42°C deutet eine schwache Blasenbildung auf Reaktionseinsatz hin. Die Temperatur wird ganz langsam gesteigert. Die Flüssigkeit, zunächst vom Jodhydrin schwach gelbrot gefärbt, wird farblos und dann grünlich. Bei 50°C tritt Rosafärbung ein. Bei 65° : innerhalb von einer Sekunde Farbwechsel nach tiefrot bis schwarz. Diese Temperatur wird innerhalb einer Stunde erreicht. Es setzt lebhaftere Reaktion ein, so daß das Heizbad entfernt werden muß. Da die Reaktion bei starker Wärmetönung weiterläuft, wird energische Kühlung mit Wasser notwendig. Die Reaktion bricht nach einiger Zeit ab, parallel dazu vollzieht sich wieder ein schlagartiger Farbwechsel von schwarz nach schwach rot. Durch Anheizen läuft die Reaktion wieder an. Die Lösung bleibt zunächst durchsichtig satt gelbrot. 73° : Die Reaktion läuft mäßig. 74° : Farbvertiefung, über der Flüssigkeitsoberfläche tritt Rauchentwicklung ein. 75° : Die Farbvertiefung nimmt zu, die Reaktion wird lebhaft, klingt mit fallender Temperatur aber sofort wieder ab, um beim Erwärmen sogleich wieder einzusetzen. 79° : Die Lösung ist tief dunkelbraun. Nach 3 Stunden kann die Temperatur unbedenklich auf 90° gehalten werden. Der Versuch läuft insgesamt 4 Stunden. Die erkaltete, an der Luft schwach rauchende Lösung wird vom Zink abgegossen. Das Zink ist stark angeätzt. Die Rückwaage ergibt einen Verbrauch von $5,2\text{ g}$ Zink, bezogen auf das eingesetzte Jodhydrin sind dies 80% . Es müssen sich somit 20 g Organozinkverbindung gebildet haben, falls keine Dimerisationen stattgefunden haben. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgut wie im vorgehenden Versuch weiterverarbeitet.

Unter lebhaftem Umrühren wird die toluolische Lösung der Organozinkverbindung langsam in 100 g Eiswasser eingetragen, dem etwas verd. Schwefelsäure zugesetzt ist, um das anfallende Zinkhydroxyd zu lösen. Um die Zersetzung zu vollenden, wird die wässrige Lösung noch eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Es wird mit Äther extrahiert, dieser mit einer verdünnten Kaliumbicarbonatlösung, der etwas Natriumthiosulfat zugegeben ist, dreimal durchgeschüttelt. Schließlich wird die Lösung mit einer verd. Ammoniaklösung, hierauf mit verd. Schwefelsäure gewaschen. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung wird der Äther und Toluol abgedampft. Es bleiben $0,4\text{ g}$ eines dunkelbraunen hochsirupösen Öls zurück, das sich auch im Hochvakuum als undestillabel erweist. Das gelblich gefärbte Zersetzungswasser wird 4 Tage im Perforator mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers werden $1,7\text{ g}$ eines farblosen Öls isoliert, das sich bei $11\text{ mm}/87\text{--}90^{\circ}$ destillieren läßt und somit entsprechend unserem vorigen Versuch als Propandiol erweist.

5) Titrimetrische Bestimmung einer Organozinkverbindung nach J o b und Reich (43)

a) Herstellung der Jodlösung

Man löst ungefähr 50 g Jod in einem Liter abs. Äther. Der Jodgehalt der Lösung wird bestimmt durch Titration mit $n/10$ Thiosulfatlösung. Es ist zu beachten, daß man die Titration nur in wässriger Lösung ausführen kann. Daher wird die zu titrierende Ätherlösung mit 200 - 300 ccm Wasser versetzt und unter lebhaftem Schütteln die dem Jod entsprechende Thiosulfatlösung zugegeben. Diese Ätherlösung mit definiertem Jodgehalt ist in einer gut eingeschliffenen Glasstöpselflasche aufzubewahren.

10 ccm der so bereiteten Jodlösung verbrauchten
42,38
42,32
42,30 ccm einer 1,023 $n/10$ Natriumthiosulfatlösung
42,32

Dabei ist zu bemerken, daß bei der Entnahme von x ccm der Jod-Ätherlösung mit einer Saugpipette jeweils ein wenig Jod, das durch Verdampfung von Äther befreit wird, an den Wänden des Saugrohres hängen bleibt. Benutzt man aber stets dieselbe Pipette, die man dabei immer bis zur gleichen Marke füllen muß, so daß jeweils der gleiche Verdampfungsraum zur Verfügung steht, so wird die auslaufende Lösung immer eine unveränderte Menge Jod abgeben.

b) Titration der Lösung der Organozinkverbindung

Mit einer solchen Pipette bringt man eine genau bestimmte Menge Jod-Ätherlösung in eine 500 ccm-Flasche mit Schliffstopfen. Die Menge Jod soll so bemessen sein, daß sie ungefähr das Doppelte der Menge ausmacht, die durch die Organozinkverbindung verbraucht wird. Man hebert sehr schnell 1 oder 2 ccm der Lösung der Organozinkverbindung ab und läßt sie in die Jodlösung einfließen; dabei hält man die Öffnung der Pipette sehr nahe der Flüssigkeitsoberfläche, um den Kontakt der Organozinkverbindung mit der Luft möglichst zu verringern. Man schüttelt, um eine Vermischung der Lösungen zu erreichen. Die zinkorganische Verbindung verschwindet dabei sofort, da sie in einer augenblicklich einsetzenden Reaktion mit dem Jod reagiert. Da die Titration des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfat in wässriger Lösung erfolgen muß, fügt man 200 ccm 2%ige Essigsäure zu. Wie schon erwähnt, kann man nicht Wasser verwenden, da hierbei Zinkhydrate ausfallen, die Jod adsorbieren und damit die Methode unbrauchbar machen.

Wir verwenden zu unserer Bestimmung 20 ccm der Jod-Ätherlösung, entsprechend 84,62 ccm einer 1,023 n/10 Thiosulfatlösung. Dabei werden gemäß der angegebenen Vorschrift 2 ccm der Organozinklösung zugegeben. Nach Zugabe von 200 ccm 2%ige Essigsäure wird titriert.

Der Überschuß an Jod entspricht:

I.	46,94 ccm	1,023/10 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
II.	47,88 ccm	
III.	47,41 ccm	
IV.	47,04 ccm	

Die Menge des in $\text{J-Zn-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ gebundenen Jods entspricht:

I.	37,68 ccm	1,023/10 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
II.	36,74 ccm	
III.	37,21 ccm	
IV.	37,58 ccm	

1 ccm einer n/10 Thiosulfatlösung entspricht

$$\frac{249,37}{2 \cdot 10000} = 0,0124 \text{ g } \text{J-Zn-CH}_2\text{-CH-CH}_2$$

					in 2 ccm der	in 1 ccm der
					Lösung	Lösung
I.	37,68	• 1,023	• 0,0124	=	0,478 g	0,239 g
II.	36,74	• 1,023	• 0,0124	=	0,466 g	0,233 g
III.	37,21	• 1,023	• 0,0124	=	0,472 g	0,236 g
IV.	37,58	• 1,023	• 0,0124	=	0,475 g	0,238 g

Somit ist an aktiver Zinkverbindung in der Gesamtlösung von 43 ccm enthalten: 9,8 g

Nachweis von Glycerin im Zersetzungswasser: Das Zersetzungswasser wird eingedampft. Es bleiben 1,9 g eines dicken Öls, das mit festen, teils kristallinen Substanzen stark verunreinigt ist, zurück. Unter Kühlung wird das Öl tropfenweise mit der 6-fachen Menge Benzoylchlorid unter starkem Schütteln versetzt. Es wird Wasser zugesetzt und vorsichtig mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Es bilden sich 4 g einer amorphen, weißen Substanz, die aus Ligroin umkristallisiert, feine lange Nadeln bildet, die bei 76 - 77° scharf schmelzen. Mit reinem Tribenzoin gemischt tritt keine Schmelzpunktsdepression ein:

Einwaage:	3,343 mg Subst.:	8,704 mg CO ₂ ;	1,535 mg H ₂ O.
C ₂₄ H ₂₀ O ₆	(404)	Ber.: C 71,27 %	H 4,95 %
		Gef.: C 71,01 %	H 5,14 %

6) Darstellung der Zinkverbindung des Epijodhydrins unter Stickstoffatmosphäre

Größe des Ansatzes und Versuchsanordnung entsprechen dem letzten Versuch. Es wird zusätzlich zu diesem Stickstoff eingeleitet, der durch conc. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch eine Pyrogallollösung vom Sauerstoff befreit ist. Zinkverbrauch 5,1 g.

Bestimmung des Gehaltes an aktiver Organozinkverbindung: Es werden verwendet 25 ccm einer Jod-Ätherlösung, entspr. 105,75 ccm einer 1,023/10 n Thiosulfatlösung. Dazu werden 2 ccm der Organozinklösung gegeben. Nach Zugabe von 200 ccm 2%iger Essigsäure wird titriert.

Der Jodüberschuß beträgt:

I.	44,10	II.	44,58	III.	43,47 ccm 1,023 n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung
----	-------	-----	-------	------	--

Damit entspricht die Menge des in $\text{J-Zn-CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH-CH}_2}$ gebundenen Jods

I.	61,65	II.	61,17	III.	62,28 ccm 1,023 n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung
----	-------	-----	-------	------	--

Da 1 ccm einer n/10 Thiosulfatlösung

$$\frac{249,37}{2 \cdot 10000} = 0,0124 \text{ g J-Zn-CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH-CH}_2} \text{ entspricht,}$$

sind in 2 ccm der Lösung enthalten:

I.	61,65	· 1,023	· 0,0124	=	0,782 g
II.	61,17	· 1,023	· 0,0124	=	0,776 g
III.	62,28	· 1,023	· 0,0124	=	0,790 g

Folglich sind in der Gesamtlösung von 39,1 ccm 15,1 g enthalten. Da nach dem Zinkverbrauch von 5,1 g sich 19,5 g Organozinkverbindung errechnen, ist die Ausbeute an aktiver Zinkverbindung 78 %. Bezogen auf das eingesetzte Epijodhydrin beträgt die Ausbeute 62 %.

7) Darstellung der Zinkverbindung des Epibromhydrins

In dem Reaktionsgefäß wird ein 0,3 - 0,4 cm langes Stück eines 2 mm dicken Aluminiumdrahtes mit 1 ccm Äthylbromid auf 130° C erhitzt. Es setzt bei dieser Temperatur eine lebhafte Reaktion ein. Die Lösung wird dunkelbraun und sieht heftig. Ohne weiteres Erhitzen läßt man die Reaktion noch 3 Minuten laufen und gibt dann schnell die abgewogenen Mengen von 13,7 g nochmals destilliertem Epibromhydrin, gelöst in 20 g abs. Essigester und 10 g methylthiophenfreiem Toluol und 20 g verkupfter Zinkgranalien zu. Es wird schnell auf 70° C angeheizt, bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff, der durch eine Pyrogallolösung von Sauerstoff befreit und sorgfältig mit conc. Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknet ist. Bei 75° läuft die Reaktion an. Es erweist sich mitunter als zweckmäßig, einen Jodkristall bei dieser Temperatur zuzugeben. Bei 90° C wird die Reaktion lebhaft, die Lösung wird dunkelbraun. Unter zeitweiliger mechanischer Rührung läßt man den Versuch 4 Stunden laufen bei einer Temperatur von 95 - 100° C. Die Rückwaage des stark korrodierten Zinks ergibt einen Verbrauch von 4,5 g = 69 %. An der Luft raucht die Lösung, mit Wasser tritt eine Fällung von Zinkhydroxyd ein.

Titration:

Es werden 25 ccm einer Jod-Ätherlösung, entspr. 105,85 ccm einer 1,023 n/10 Thiosulfatlösung verwandt. Nach Zugabe von 2 ccm Organozinklösung, 200 ccm 2 %iger Essigsäure wird der Jodüberschuß zurücktitriert. Dieser entspricht:

$$45,84 \text{ ccm } 1,023 \text{ n/10 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

Es ist also Jod verbraucht: entspr. 60,01 ccm 1,023 n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$1 \text{ ccm von n/10 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{202,36}{2 \cdot 10000} = 0,01011 \text{ g Br-CH}_2\text{-CH-CH}_2$$

$\diagup \text{O} \diagdown$

Es sind in 2 ccm der Lösung enthalten:

$$60,01 \cdot 1,023 \cdot 0,0101 = 0,620 \text{ g Br-Zn-CH}_2\text{-CH-CH}_2$$

$\diagup \text{O} \diagdown$

In der Gesamtlösung von 40 ccm 12,4 g

8) Darstellung der Zinkverbindung des β -Brompropylenglykoldiacetats

Die Reaktion des Zinks mit der Bromverbindung wird katalysiert durch Fürstner-Hoffmanns Reagenz. Zur Herstellung desselben wird ein Aluminiumdraht mit Äthyl-

bromid auf 130°C erhitzt. Nachdem die Reaktion 3 - 4 Minuten lebhaft gelaufen ist, gibt man zu der tiefbraunen Lösung des Reagenzes eine Lösung von 23,9 g der Bromverbindung in 20 ccm Toluol und 40 ccm Essigester. Dazu werden 20 g möglichst kleiner Stücke von verkupferten Zinkgranalien gegeben. Bei gleichzeitigem Einleiten von sauerstofffreiem, trockenem Stickstoff wird zeitweilig gerührt und 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Die dunkelbraune, stechend riechende Flüssigkeit, die an der Luft leicht raucht, wird schnell vom Zink abgegossen und sofort wieder unter Stickstoff gebracht. Der Zinkverbrauch beträgt 4 g = 60 %. Somit haben sich 18,6 g Organozinkverbindung gebildet.

9) Umsetzungen von Zink und Epibromhydrin in Gegenwart von Oxoverbindungen

a) Einwirkung von Zink auf Epibromhydrin bei Anwesenheit von Acetophenon

1/10 Mol Epibromhydrin (= 13,7 g), gelöst in 10 g thiophenfreiem Toluol und 20 g absolutem Essigester werden zu 20 g verkupfertem Zink gegeben. Nach Zugabe von wenigen Tropfen Fürstenhoffs Reagenz und 12 g Acetophenon wird 8 Stunden am Rückflußkühler unter Stickstoffatmosphäre gekocht. Es tritt keine Reaktion ein, das Zink wird quantitativ zurückgewogen.

Der Versuch wird wiederholt, dabei wird zunächst die Bildung der Zinkverbindung durch Fürstenhoffs Reagenz eingeleitet. Sobald die Reaktion energisch läuft, werden 12 g Acetophenon im Verlauf einer halben Stunde zugetropft. Sodann wird 3 Stunden auf 100°C erhitzt. Der Zinkverbrauch beträgt 2 %.

b) Einwirkung von Zink auf Epibromhydrin bei Anwesenheit von Cyclohexanon

13,7 g Epibromhydrin, gelöst in einem Gemisch von 10 g Toluol und 20 g Essigester werden nach Zugabe von Fürstenhoffs Reagenz mit 20 g verkupferten Zinkgranalien zur Reaktion gebracht. Nachdem die Reaktion gut angelaufen ist, wird nach 90 Minuten die entsprechende Menge Cyclohexanon tropfenweise im Verlauf von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktion wird sofort äußerst lebhaft. Es tritt starke Trübung und Ausfällung eines Niederschlages ein. Der Niederschlag wird so dick, daß nur durch energisches Rühren und Schütteln die Reaktion in Gang gehalten werden kann. Es werden nochmals 20 g Toluol zugegeben und auf 100°C erhitzt. Nach 5 Stunden wird der Versuch abgebrochen. Es liegt ein dunkelbraunes Öl vor, das an der Luft nicht raucht, mit Wasser dicke weiße Niederschläge von Zinkhydraten gibt. Der Zinkverbrauch beträgt 4 g = 61 %.

Das Reaktionsgut wird gemäß einer Vorschrift von Karrer (46) aufgearbeitet.

Die Reaktionsmasse wird in einem Überschuß von 10 % Essigsäure 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Toluol wird abgetrennt. Die wässrige Lösung wird zweimal mit Benzol und Petroläther durchgeschüttelt. Daraufhin wäscht man die vereinigten Auszüge mit 1 %iger Essigsäure, danach mit viel Wasser und schließlich mit einer verdünnten Kaliumbicarbonatlösung. Es wird über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, wird im Vakuum destilliert.

Zunächst gehen bei 77°/12 mm neben Toluol noch etwas Cyclohexanon über (2,2 g), während ein leicht bewegliches, braunes, stark pfefferminzartig riechendes Öl zurückbleibt. Es wird versucht, dieses im Hochvakuum zu fraktionieren.

Die Substanz hat einen gleitenden Siedepunkt. Die nieder siedenden Anteile geben mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine intensive Füllung des Hydrazons des eingesetzten Ketons, während die höher siedenden Anteile nur eine schwache Reaktion zeigen:

60 - 80°/0,04 mm:	0,7 g,	intensive Ketonreaktion.
80 - 95°/0,04 mm:	1,8 g	eines farblosen, pfefferminzartig riechenden Öles.

Dieses Öl gibt bei wiederholter Destillation eine Fraktion, die keine Ketonreaktion mehr zeigt, aber noch nicht als einheitlich anzusehen ist, da sie keinen konstanten Siedepunkt hat. Die Analyse lieferte folgende Werte:

Versuch a) (W III + IV)

C: 70,21 - 70,42	H: 8,96 - 9,12
------------------	----------------

Versuch b) (L V)

C: 69,72 - 69,48	H: 8,64 - 8,77
------------------	----------------

Naturgemäß können die Werte einer Substanz, die offensichtlich noch nicht rein ist, nur mit Vorbehalt ausgewertet werden. Eine weitere analytische Untersuchung zeigte, daß Bromverbindungen als Verunreinigungen in den Destillaten vorhanden waren:

Versuch a) (W III + IV)

Br: 6,8 - 6,9	O: 13,30 - 13,45
---------------	------------------

Versuch b) (L V)

Br: 8,38 - 8,43	O: 13,75 - 13,76
-----------------	------------------

Der Versuch wurde nun mehrfach mit größeren Mengen wiederholt. Dabei wurden die Ätherauszüge gesammelt und unter Anwendung schärferer Fraktionier-

bedingungen destilliert. Es wurden dabei folgende Produkte erhalten:

Versuch I (B V 86 A + B) $86^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm}$:

C: 77,83 - 77,91 H: 9,78 - 9,71 O: 11,94 - 11,80

Versuch II (L VII D) $85^{\circ}\text{C}/0,06\text{ mm}$:

C: 78,01 - 77,83 H: 10,07 - 9,93 O: 12,14 - 11,90

Versuch III (L IX E 5) $73^{\circ}\text{C}/0,015\text{ mm}$:

C: 78,33 - 78,22 H: 9,75 - 9,77 O: 11,60 - 11,78

Diese Analysendaten stimmen in etwa mit denen des zu erwartenden Cyclohexylen-2,3-epoxy-propan (C: 78,2; H: 10,2; O: 11,6) überein.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. Dane u. R. Stöcklein: unveröffentlicht
- 2) E. P. Kohler: Am. Soc. 38, 511 (1907)
- 3) E. Dane u. L. Löhmann: Dissertation, München 1944
- 4) J. M. Heilbron u. Mitarbeiter: Soc. 1942, 727; 1946, 502
- 5) O. Isler u. Mitarbeiter: Helv. 30, 1911 (1947)
- 6) W. Oroshnik: Am. Soc. 67, 1627 (1945)
- 7) J. Arens u. van D. Dorp: Nat. 160, 189 (1947)
- 8) A. Milas u. Mitarbeiter: Science 103, 581 (1946)
- 9) P. Karrer u. Mitarbeiter: Helv. 15, 878 (1932)
- 10) E. Dane u. Tsen: Diplomarbeit, München 1942
- 11) C. Swallen u. Boord: Am. Soc. 52, 651 (1930)
- 12) M. T. Bogert u. Sloccum: Am. Parfumer 18, 621 (1926)
- 13) J. Hamonet: C. r. 138, 975 (1904)
- 14) R. Paul: C. r. 192, 964 (1931)
- 15) V. Grignard: C. r. 132, 835
- 16) J. Meisenheimer: B. 61, 720 (1938)
- 17) Chao-Sun Tseng: C. 1934, II, 1909
- 18) B. Ahrens u. Stapler: B. 38, 1296, 3259 (1905)
- 19) S. Kharasch u. Reynmuth: Grignard, Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall, New York C. 1925, I, 218
- 20) M. T. Bogert u. Sloccum: Diplomarbeit, München 1945
- 21) E. Dane u. Barthel: Dissertation, München 1948
- 22) E. Dane u. Eitel: J. Gen. chem. 10, 907 (1940)
- 23) M. V. Krauze u. Slobodin: C. A. 35, 3237 (1941)
- 24) V. Grignard: C. r. 138, 1048 (1904)
- 25) Wohl u. Berthold: B. 43, 2175 (1910)
- 26) R. Robinson u. Smith: Soc. 1936, 195
- 27) H. Gilman u. Fothergill: Am. Soc. 51, 3149 (1929)
- 27a) M. Gomberg: Am. Soc. 49, 236 (1927)
- Am. Soc. 49, 2584 (1927)
- Am. Soc. 50, 2762 (1928)
- Am. Soc. 51, 2229 (1929)
- Am. Soc. 51, 2238 (1929)
- Am. Soc. 52, 4967 (1930)
- 27b) F. Runge: Organo-Metallverbindungen Wissenschaftl. Verlagsgesellsch. Stuttgart (1944) S. 402

- 28) H. Gilman u. Fothergill: Am. Soc. 50, 3334 (1928)
- 29) E. D. Amstutz: J. org. Chem. 2, 310 (1944)
- 30) L. Crombie u. Harper: Soc. 1950, 1707, 1714
- 31) W. G. Young u. Cristol: Am. Soc. 65, 2099 (1943)
- 32) S. Winstein u. Pressman: Am. Soc. 61, 1645 (1939)
- 33) F. B. Kipping u. F. Wild: Soc. 1940, 1239
- 34) P. Fleury: C. r. 195 (1932)
- 35) R. Criegee: B. 64, 260 (1932)
- 36) V. Grignard: C. r. 136, 1260 (1903)
- 37) C. F. Koelsch u. Mc Elvain: Am. Soc. 51, 3390 (1929)
- 38) E. Granichsteden u. F. Werner: M. 22, 315 (1901)
- 39) E. Blaise u. L. Picard: A. ch. (8) 26, 265 (1912)
- 40) M. Lopatkin: J. pr. (2) 30, 390 (1884)
- 41) E. Blaise: Bl. (4) 9, I - XXIV (1911)
- 42) H. Gladstone u. A. Tribe: Soc. 35, 567 (1879)
- 43) A. Job u. R. Reich: Bl. (4) 33, 1414 (1923)
- 44) Fürstenhoff: Bl. Belg. 17, 414 (1903)
- 45) U. Nef: A. 335, 238 (1904)
- 46) P. Karrer: Helv. 15, 878 (1932)
- 47) O. Aschau: B. 23, 1826 (1890)
- 48) R. Lespieau: A. ch. (7) 11, 236 (1897)
- 49) R. Wegscheider: M. 34, 1085 (1913)
- 50) De La Agena: C. r. 139, 868 (1904)
- 51) M. Truchot: C. r. 61, 1171 (1880)
- 52) E. Blaise u. Maire: A. ch. (8) 15, 556/560 (1909)
- 53) H. Normant: C. r. 226, 733 (1948)
- 54) R. Paul: Bl. 53, 421 (1933)
- 55) Reichstein u. Baud: Helv. 20, 892 (1937)
- 56) O. Aschau: B. 21, 1826 (1882); 23, 2890 (1890)
- 57) R. Lespieau: A. ch. (7) 11, 236 (1897)
- 58) E. Abderhalden: B. 48, 1854 (1915)
- 59) U. Nef: A. 335, 237 (1904)
- 60) R. Wegscheider: M. 34, 1068 (1913)
- 61) E. Knoevenagel: A. 402, 135 (1914)
- 62) J. B. Senderens u. J. Aboulenc: C. r. 158, 581 (1914)

LEBENS LAUF

Am 5. April 1913 wurde ich als drittes Kind und einziger Sohn des Chemikers Dr. Georg List und seiner Frau Elisabeth, geb. Schütze, zu Uerdingen a. Rh. geboren. Im Jahre 1914 verzogen wir nach Leverkusen. Dort war mein Vater seit einiger Zeit als Chemiker und Abteilungsvorstand bei der Firma Bayer tätig. Am 28. Juni 1916 fiel mein Vater, der sich freiwillig zum Kriegsdienst gemeldet hatte, vor Verdun. In Leverkusen besuchte ich die Volksschule und anschließend das Carl-Duisberg-Realgymnasium bis zur Ablegung der Reifeprüfung im März 1933. Ab Wintersemester 1934/35 studierte ich an der Universität München Chemie. Im Jahre 1939, einige Monate vor Kriegsbeginn, wurde ich zu einer Militärübung eingezogen. Am 28. Juni 1941 wurde ich in Rußland schwer verwundet. Da ich nicht mehr frontverwendungsfähig war, wurde ich als Ausbildungsoffizier an Unteroffiziersschulen eingesetzt. Im Wintersemester 1942/43 erhielt ich Studienurlaub, dabei legte ich am 18. Februar 1943 das 1. Verbandsexamen ab. Das 2. Verbandsexamen folgte am 15. März 1945, nachdem ich im SS. 1944 und im WS. 1944/45 nochmals Studienurlaub erhalten hatte. Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1946 bis Oktober 1948 unter Leitung von Frau Professor Dr. D a n e durchgeführt.

